6/F

REVUE DE MYCOLOGIE

Mémoire hors-série N° 2 — 1er Février 1942

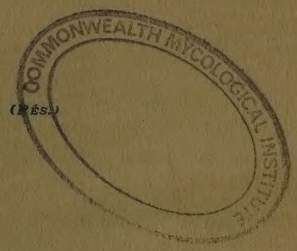
LES MATIÈRES COLORANTES DES CHAMPIGNONS

Par I. A. PASTAC

Dr. Ing.

Ingénieur chimiste des poudres (Rés.)

Préface de Roger HEIM



LABORATOIRE DE CRYPTOGAMIE
DU MUSEUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE
12, rue de Buffon, Paris (V°)
1942

LES MATIÈRES COLORANTES DES CHAMPIGNONS

Par I. A. Pastac

Dr. Ing.

Ingénieur chimiste des poudres (Rés.)

Préface de Roger Heim

PRÉFACE

M. I. Pastac me fait l'amitié de me demander de présenter aux mycologues son mémoire sur les matières colorantes des champignons. D'autres que nous eussent été beaucoup plus compétents pour répondre à cet honneur; mais sans doute M. Pastac a-t-il bien voulu se souvenir que le présent travail est né d'une de ces conversations au cours desquelles une idée, jetée parmi d'autres à bâtons rompus, peut parfois conduire à quelque réalisation substantielle. Et si j'ouvre ici la première page de cet ouvrage, ce sera avant tout pour le remercier de l'heureuse étape de mise au point dont il a bien voulu accepter de se charger.

Elle est l'œuvre d'un chimiste organicien réputé qui a étudié particulièrement les matières colorantes, la chimiothérapie et de nombreux problèmes de chimie agricole; l'un de ces hommes qui savent jongler avec les hexagones comme un prestidigitateur, avec une assurance et une adresse surprenantes. Il était donc bien placé pour tracer un ensemble bibliographique critique qui complètera fort heureusement dans la littérature internationale l'ex-

cellent chapitre de l'ouvrage, déjà ancien, mais toujours si utilement consulté, de ZELLNER (1909), les mises au point de KÖGL (1932) et de H. WILLSTAEDT (1934), la publication à la fois générale et personnelle présentée tout récemment par RAISTRICK (1940) sur les pigments des Micromycètes. Enfin, et surtout, son travail constitue en langue française la seule étude synthétique détaillée et complète concernant ceux des colorants des champignons dont la formule de constitution est connue.

Elle porte la marque de celui qui l'a écrite, dans ce qu'elle a de concis, de si concis même que le lecteur devra s'efforcer parfois de lire entre les lignes et les déductions, car l'esprit de l'auteur, toujours en mouvement, est porté comme sur une flèche, ce qui ne lui laisse pas toujours le temps de dire pourquoi. Mais une phrase ou un mot imagé saura parfois ouvrir tout un aperçu. C'est donc d'un travail pour l'étude, pour la méditation, pour la réflexion, autant que pour la documentation qu'il s'agit. Du point de vue chimique, il n'est pas seulement, en effet, une compilation judicieuse. Il est la traduction, ici encore, de la compétence de son auteur, et le chapitre concernant les colorants hétérocycliques met en évidence entre la structure de l'auxine I et celle de la vitamine A, par exemple, des relations auxquelles les chimistes n'ont peut-être pas encore songé.

Les physiologistes, aussi, liront avec intérêt le présent travail que M. PASTAC a émaillé du rappel de quelques conceptions et d'une tendance conformes à celles que W. PALLADINE a adoptées en ce qui concerne le rôle des pigments. Nous ne saurons nous engager ici à juger du bien-fondé d'une telle position. Le point de vue du savant russe sur le rôle des matières colorantes dans les phénomènes de la respiration intracellulaire risque probablement de paraître trop général, mais personne ne doute que cette explication convienne au moins à de nombreux cas particuliers.

Les lecteurs regretteront sans doute que M. PASTAC — qui a dû circonscrire le champ de son enquête — n'ait pas introduit dans celle-ci les travaux sur les pigments des champignons qui n'ont mis en évidence que les formules brutes, comme celui de WILLSTAEDT sur les matières colorantes du *Lactarius deliciosus* (1935, 1936), mais ils se féliciteront que l'auteur ait été entraîné par ailleurs à examiner des questions hors de l'objet précis du travail, comme celle des vitamines.

M. PASTAC s'est défendu de pénétrer dans le domaine de la Systématique mycologique, et il a laissé d'autre part de côté les questions relatives à la localisation cytologique des pigments, que quelques auteurs ont abordées, sur lesquelles R. KÜHNER (1934) a apporté pour les Basidiomycètes une contribution très personnelle, et que A. GUILLIERMOND et G. MANGENOT ont à diverses reprises enrichi de leurs observations. Il a laissé également de côté tous les travaux que des mycologues ont réunis sur les seuls caractères de solubilité ou les spectres de fluorescence des pigments, depuis BACHMANN (1886) et ZOPF (1889-92) jusqu'à G. ARNAUD (1921) et GARNAL (1940) : beaucoup de ces indications, réunies par des naturalistes, ne sont qu'incomplètement utilisables du point de vue chimique, mais peut-être pourraient-elles parfois guider dans le choix de futures recherches, pour leur double profit, à la fois chimistes et cryptogamistes.

En effet, l'introduction des données d'ordre chimique en Systématique n'est plus maintenant à prévoir. Elle passe peu à peu dans les réalités, car plus le domaine taxonomique s'amplifiera, plus ses exigences seront grandes s'il veut vraiment progresser. Des faits d'ordre chimique sont amenés à sanctionner ou à infirmer les données tirées de la pure Systématique, c'est-à-dire de la stricte étude de la forme, au sens large, aussi bien pour la caractérisation de l'espèce que pour la recherche des affinités entre les groupes naturels. Cela est vrai çà et là au long de toute l'échelle botanique. On sait, par exemple, toute l'importance des glucides dans la définition des grandes coupures phanérogamiques et même cryptogamiques. Gabriel BERTRAND a montré le remarquable parallélisme qui existe entre la structure anatomique et la composition chimique des Angiospermes et des Gymnospermes, les premières renfermant, seules, xylane et lignol. BAKER et SMITH ont montré la relation étroite entre le type de nervation foliaire et la présence ou l'absence d'huiles essentielles — pinène, phellandrène, cinéol — chez les *Eucalyptus*. D'autres nombreux exemples du même ordre ou de signification plus étroite viennent s'étendre aux Champignons, et les cultures pures, aussi bien chez les Macromycètes que chez les Moisissures, mettent peu à peu en évidence des races dont le seul critère différentiel est d'ordre pigmentaire (Polypores, Agarics, *Fusarium, Actinomyces*) de même qu'il peut s'appliquer à la luminescence ou la non-luminescence

d'une même espèce collective (*Panellus stipticus*), ou à son odeur, vive ou nulle (*Lentinus cochleatus* et *inolens*), ou aux caractères de la sexualité (Coprins). L'étude des matières colorantes doit apporter à ce chapitre une multiplicité de travaux futurs qui trouveront dans la présente contribution une base solide de départ et d'orientation.

Car, peu à peu, la notion de microespèce d'ordre chimique ou physiologique se précise au sein de l'espèce morphologique des anciens auteurs. Elle aura besoin de plus en plus du concours étroit entre chercheurs rompus à des méthodes bien différentes, non plus seulement de l'observation et des naturalistes, mais aussi de l'expérience et des physiologistes. Peu à peu s'édifiera ainsi la véritable synthèse systématique, celle de l'avenir, qui saura mettre d'accord, en les confondant, ces deux mots qui ne désignent qu'une seule et même réalité vivante, et que, bien inutilement, on s'efforce trop souvent de séparer ou même d'opposer : l'histoire naturelle et la biologie.

Roger Heim.

Paris, le 31 janvier 1942.

AVANT-PROPOS

Dans sa monographie sur les *Inocybes* (1931), M. Roger Heim a étroitement lié l'une à l'autre l'étude morphologique et l'analyse de diverses actions physiologiques (odeur, goût, etc.) des champignons.

Cette tendance synthétique devient de plus en plus caractéristique de la science moderne : les énumérations schématiques et les descriptions monotones du XIX^e^ siècle intéressent de moins en moins de chercheurs. L'attention s'est portée vers les incursions dans les domaines avoisinants : les biologistes étudient l'action thérapeutique des matières colorantes; les chimistes réalisent des synthèses « biologiques » en utilisant les levures pour préparer la glycérine, les *Citromyces* pour la fabrication de l'acide citrique; on cherche les conditions dans lesquelles on pourrait avantageusement transformer la cellulose en graisses, etc.

Dans le domaine de la science pure, les chimistes rivalisent avec les physiologistes en ce qui concerne l'étude des matières colorantes des plantes supérieures et des animaux. Mais de telles recherches présentent des difficultés particulières et presque toujours échappent au début à l'attention générale. Ce n'est que plus tard, petit à petit, que les connaissances acquises peuvent fusionner en un tableau général et compléter ainsi nos idées sur le monde qui nous entoure.

Les recherches concernant les matières colorantes des champignons sont encore à peine connues. Aussi nous a-t-il paru qu'un résumé de nos connaissances actuelles à ce propos devait contribuer à fixer l'intérêt des mycologues sur les problèmes et sur les méthodes de la chimie des champignons.

P. N. Le Fauga, le 28 mai 1940.

I. P.

I. - INTRODUCTION

Depuis longtemps, les classifications mycologiques et les descriptions spécifiques tiennent largement compte de la coloration des champignons ainsi que de la couleur de leurs spores, ce qui s'explique déjà par le fait qu'environ 90 % des champignons renferment des matières colorantes (1). Cependant, nos connaissances relatives à la nature de ces colorants restaient très vagues étant donné que les recherches dans ce domaine présentaient de graves obstacles.

Dans la plupart des cas, l'étude des colorants des champignons ne pouvait pas être approfondie par manque de matières premières ou par suite de difficultés analytiques. Les observateurs furent obligés ainsi de noter simplement la solubilité des colorants dans les divers solvants (eau, eau acidulée ou alcalinisée, ammoniaque diluée, alcool, chloroforme, pyridine, etc...).

---

(1) ZELLNER. — Chemie der höheren Pilze, p. 138, Leipzig, 1907, indique d'après ZOPF les chiffres suivants :

	Nombre total des espèces examinées	Nombre des espèces colorées
Phycomycètes	2509	2509
Urédinées	600	600 (?)
Gastéromycètes	8551	8094
Hyménomycètes	7564	7564
Pyrénomycètes	9313	9313
Sphéropsidées	1544	1544
Dématiées	2156	1500
Hyphomycètes	550	la majeure partie

Il convient de remarquer que ces chiffres, qui datent de plus de trente années, seraient actuellement notablement augmentés. On peut d'ailleurs admettre que le nombre d'espèces décrites de champignons dépasse 100.000.

Il ne faut d'ailleurs jamais négliger de mentionner de telles observations, car elles jalonnent la voie pour les recherches ultérieures. Un mycologue qui parvient à obtenir le colorant cristallisé donne ainsi au chimiste un point d'appui qui permettra un jour d'établir la constitution de ce colorant, étant donné qu'à partir du colorant cristallisé on peut déterminer sans grande difficulté son poids moléculaire et les pourcentages de C, H, O, N qui entrent dans sa composition.

En voici un exemple. En 1813, DOBEREINER étudiait la coloration verte provoquée sur le bois par les *Chlorosplenium* (2), Discomycètes charnus lignicoles, de belle couleur bleu vert intense. Ensuite, ROMMIER observa que dans la forêt de Fontainebleau on trouve souvent du bois de hêtre, de charme, de chêne, de bouleau coloré en vert, en isola, en 1868 (3), le colorant brut qu'il nomma « indigo du bois », « xylindéine ». LIEBERMAN obtint ensuite à l'état cristallisé cette xylindéine, produit très peu soluble, qui réagit avec les alcalis. Puis, PRILLIEUX établit que le spectre de la xylindéine est différent de celui de la chlorophylle (4) : ainsi fut écartée l'idée qu'un champignon pouvait produire de la chlorophylle. La constitution de la xylindéine ne fut éclaircie qu'en ces dernières années.

La formation du colorant peut dépendre du milieu sur lequel vit le champignon, ce qui est spécialement net dans le cas de cultures vivantes réalisées sur milieux artificiels : c'est ainsi que le *Sterigmatocystis nigra* donne parfois un mycélium jaune, que le *Mucor Rouxii*, levure chinoise, produit un colorant jaune orangé quand il est cultivé sur du riz, alors que dans un milieu sucré le colorant ne se forme pas (5). Le *Penicillium variabile* devient jaune cultivé sur la dextrine, mais non sur la gélose.

La quantité de colorant dans les tissus des champignons peut être insignifiante, mais parfois aussi elle peut atteindre jusqu'à 40 % de la masse sèche (voir *Ac. polyporique*, page 12; *Helminthosporine*, p. 35).

Les travaux relatifs à la constitution des matières colorantes des champignons sont tous assez récents. Ils furent facilités, disons plus : ils furent rendus possibles, grâce à l'emploi des méthodes nouvelles de microanalyse.

En étudiant les formules des colorants, nous allons peu à peu citer les noms d'auteurs à l'esprit analytique desquels on doit les formules établies; mais tout d'abord il importe de citer les noms de PREGL,

---

(2) *Chlorosplenium aeruginosum* Oed. et *Chlorosplenium aeruginascens* Nyl. se développent sur le bois mort de divers arbres, comme le hêtre, l'orme et l'aulne quand les conditions d'humidité sont satisfaisantes. Le colorant vert qu'ils produisent (et qui cause une teinte vive au bois appelé « bois vert ») résiste à la lumière (MALKE und TROSCHEL, Handbuch der Holzkonservierung, p. 72-104, Berlin, 1928).

(3) *C. R.* — 66-108, 1868.

(4) *Bull. Soc. Bot.* — 24-167, 1877.

(5) *Mucor Rouxii* (Wehmer) ou *Amylomyces Rouxii* (Calmette) est le principe amylolytique utilisé dans la fabrication du *sake* (alcool de riz). MEZZADROLI l'a utilisé pour la décomposition de l'ivoire végétal (endosporine du *Phytelephas macrocarpa*), car le *Mucor Rouxii* décompose également les hémicelluloses.

G. BERTRAND, DUBSKY, RAST, qui ont créé cette arme victorieuse que constitue la microanalyse (6).

Pour des raisons méthodologiques, nous étudierons les formules des colorants en commençant par les plus simples. Nous ne suivrons pas la classification mycologique, car notre but est modeste : présenter simplement, sans trop de complication, les quelques formules connues des colorants des champignons et relater l'historique de leur découverte (7).

Par ailleurs, Roger HEIM vient de traiter d'une manière très approfondie des relations de ces matières colorantes avec la Systématique des champignons (7 *bis*). Le lecteur non seulement trouvera dans son Mémoire un exposé détaillé de la question, mais appréciera l'importance des horizons qu'elle soulève.

La classification chimique des colorants des champignons peut être ainsi présentée :

I. Colorants isocycliques
A. Dérivés monocycliques.
1) Colorants benzoquinoniques..... 5
B. Dérivés polycycliques.
a) Noyaux non condensés.
1) Colorants phénylbenzoquinoniques.
2) Colorants di-phényl-benzoquinoniques..... 11
b) Noyaux condensés.
1) Colorants naphtoquinoniques.
2) Colorants phénanthrène-quinoniques..... 27
3) Colorants anthraquinoniques..... 31

I-a. Colorants crypto-isocycliques..... 46
II. Colorants hétérocycliques..... 57

---

(6) DUBSKY. — Houben Weyl, Die Methoden der Org. Ch. III, Auflage I, 124, 1925; RAST. — *Ber.* 55-1051, 3727-1922; P. KINK. — Appli. of microchem. to bioch. analysis, *Ann. Rev. of Bioch.*, VI-73, 1937; IX-593, 1940; I. PASTAC. — *Bull.*, 4-39, 82, 1926; FRIEDRICH. — Micro-analyse, Paris, 1939.

(7) F. MAYER (Org. Farbstoffe, Vol. II, Berlin, 1934) indique les formules des colorants des champignons dans le cadre des autres colorants naturels.

F. KÖGL (G. Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 2, 1410, Wien, 1932) donne une description des colorants groupés d'après leur coloration; le mémoire renferme également une description des colorants définis, mais dont la constitution chimique reste à établir.

WILLSTAEDT (Carotinoide, Bacterien-und Pilzfarbstoffe *in* Ahrens Sammlung N. F. 22, Stuttgart, 1934) présente une mise au point, qui possède les qualités habituelles de la collection Ahrens : exposé général détaillé et correct.

G. RAISTRICK vient de publier une monographie sur l'ensemble de ses travaux (Biochemistry of the lower fungi) dans *Ann. Rev. of Bioch.* IX, p. 571, Standford Univers. California, 1940.

(7 *bis*) Roger HEIM. — Les pigments des champignons dans leurs rapports avec la Systématique. *Conf. Soc. Chim. biol.*, déc. 1941 (à paraître).

II. - COLORANTS DÉRIVÉS DE LA BENZOQUINONE

Fumigatine et spinulosine. — Le genre *Penicillium* est connu depuis longtemps; son représentant le plus typique, *Penicillium glaucum*, fut décrit en 1726 par MICHAELIS sous le nom d'*Aspergillus*; en 1764, LINNÉ le reprit sous celui de *Mucor*. Enfin, en 1809, LINK donna la discrimination entre les *Penicillia* et les *Aspergilli* et précisa les particularités de ces deux genres : « les *Penicillia* peuvent être caractérisés par la présence des conidiophores ramifiés et cloisonnés. Les stérigmates sont rassemblés en paquets; par contre, les conidiophores des *Aspergilli* sont non ramifiés et non cloisonnés; les stérigmates sont disposés librement ».

Les *Penicillia* (8), encore plus nombreux que les *Aspergilli* (9) peuvent croître sur les corps ou débris végétaux les plus divers; la forêt est leur vraie patrie et dans de nombreuses analyses mycologiques des terreaux et des terres d'origine sylvestre on trouve jusqu'à 90 % de *Penicillium*.

Les *Penicillium* jouent un rôle technique assez important : on les utilise pour la transformation de la caséine et pour obtenir certaines fermentations spécifiques. Sans *Penicillium*, il n'y aurait pas de roquefort, ni de gorgonzola, ni de gex, ni de brie, ni de camembert.

Les *Penicillium* renferment en outre des ferments analogues à la pepsine et à la trypsine : les lipase, catalase, invertase, etc.; ils peuvent former par fermentation l'alcool éthylique, les acides oxalique, citrique, butyrique, malique, etc.

Nombre de *Penicillium* produisent des colorations très caractéristiques et parfois assez vives. En se référant au *Sylloge* de SACCARDO, on peut noter les suivantes :

P. candidum	:	blanc
P. cinnabarinum		rouge
P. brevicaule		
P. roseum		
P. incarnatum		
P. bicolor		jaune
P. armeniacum		
P. aureum		
P. coffeicolor		
P. glaucum	:	vert grisâtre

(8) Ch. THOM. — The Penicillia, Baltimore, 1930.
Ph. BIOURGE. — Les moisissures du groupe *Penicillium* Link, Louvain, 1923.
(9) THOM and CHURCH. — The Aspergilli, Baltimore, 1926.

Sopp (10) remarque que, dans certains cas, la coloration est due à un certain état pathologique des champignons.

La nature de presque tous ces colorants des *Penicillium* et *Aspergillus* reste inconnue et ce n'est que récemment (1931) que Raistrick et ses collaborateurs ont publié la formule de la spinulosine, colorant pourpré de *Penicillium spinulosum*, et ensuite celle de la fumigatine, colorant brun qui se trouve parmi les produits du métabolisme de l'*Aspergillus fumigatus* (11).

Skales a noté que le *Penicillium spinulosum*, décrit par Thom (12) détruit la cellulose en présence de sulfate d'ammonium. Jeunes, les conidies sphériques ou piriformes se montrent lisses et colorées en vert jaunâtre, puis deviennent épineuses et leur teinte vire au gris (13).

Birkinshaw et Raistrick ont procédé ainsi pour obtenir la spinulosine : le milieu de culture du *Pen. spinulosum* est filtré et concentré de 44 l. à 1,5, on acidule et on porte à ébullition. On extrait à l'éther. Le produit brut obtenu est humecté avec de l'eau et extrait au toluène.

Aspergillus fumigatus Fresenius, espèce d'autre part pathogène de l'homme et des animaux (agent des pseudotuberculoses), décompose facilement la cellulose (papier filtre), mais n'attaque pas la lignocellulose de la paille, du seigle ou du bois du cerisier.

Skales (14) et Heukelekian (15) considèrent que l'*Aspergillus fumigatus*, qui n'est pas rare dans le sol, est un des plus puissants agents de la décomposition de la cellulose.

On le rencontre aussi dans nombre de cas, par exemple sur le tabac, sur la pomme de terre en décomposition, etc. Il forme des colonies vertes qui deviennent ensuite grises ou d'un brun sale. Sa température optimum est de 37° C. (16).

L. G. Galloway ayant isolé *Aspergillus fumigatus* du sol des Indes, G. Smith, qui étudia la culture même de Galloway, nota que les solutions jaune-brun qui renferment les produits du métabolisme de l'*Aspergillus fumigatus* virent au pourpre après l'alcalinisation.

Les formules de la fumigatine et de la spinulosine sont très proches et Raistrick a réussi à transformer le premier de ces corps en spinulosine :

---

(10) O. J. O. Sopp. — Penicillia, *Scriptereut git. av. Vidensk Kristiania*, 1912, N° 11.

(11) *Phil. Trans. of the Roy. Soc. of London.* B. 220, p. 245, 1931. *Bioch. J.*, XXXII, 687, 1938. *Ch. and Ind.*, LVII, 293, 1938.

En outre furent établies les formules des colorants suivants des *Penicillia* : citrinine, p. 8), phoenicéine (p. 9), carviolacine (p. 41), carvioline (p. 41), ainsi que celles des *Aspergilli* : rubroglaucine (p. 34), erythroglaucine (p. 34), auroglaucine (p. 31), flavoglaucine (p. 31), émodine (p. 38), ac. émodique (p. 39) et hydroxy-émodine (p. 39), physcion (p. 35).

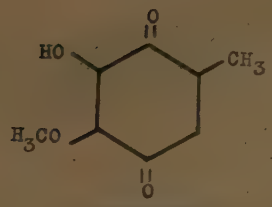
(12) *U. S. Agrs bur. plant Ind., Bull.* 118, 1910.

(13) A. Thaysen et H. Bunker. — Microbiology of cellulose, p. 108, Oxford, 1929.

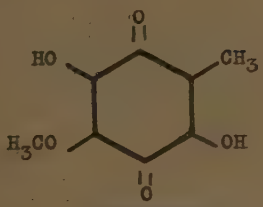
(14) *Bot. Gaz.*, LX, 49, 1915.

(15) *Abst. Bacter.*, VI, 395, 1922.

(16) Thaysen und Bunker. — *l. c.*, 83, 97.



FUMIGATINE
p. f. 114



SPINULOSINE
p. f. 202

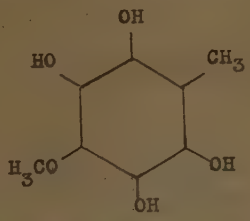
Les formules de ces deux colorants correspondent à souhait aux normes qui, d'après WITT, caractérisent les matières colorantes.

D'après la théorie de WITT (17), modifiée récemment par KAUFFMANN, la présence dans la molécule des groupes chromophores (C = O, — N = N —, — NO_2, quinone, etc...) : rend la molécule colorée. Un tel complexe est un chromogène. Si, dans un chromogène, on introduit de nouveaux groupes (— OH, — O CH_3, — CO OH, — N H_2) la coloration change, car ces nouveaux groupes (auxochromes), sans être des chromophores, peuvent renforcer la coloration.

Noyau quinonique

En outre, les auxochromes ont souvent la propriété de transformer le chromogène en colorant (le colorant est un corps coloré qui se fixe sur les fibres, qui « colore » les fibres).

Dans le cas de la fumigatine ou de la spinulosine, le chromogène est le noyau de méthyl-benzo-quinone (toluquinone). Les auxochromes sont les deux hydroxyles (OH) et le groupe méthoxy (H_3CO —).



Notons que si l'on soumet la spinulosine à la réduction, on obtient une hydroquinone (2 — méthyl — 1, 3, 4, 6 — tétra — hydroxy — 5 — methoxy — benzène) :

Ce corps est incolore, car les chromophores (C = O) n'y sont plus.

La fumigatine et son hydroquinone se trouvent simultanément dans

(17) WITT. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 9-522-1876; *id.*, 21-325-1887; H. KAUFFMANN. — Farbe und Konstitution, *Ahrens Samml.*, IX; KAUFFMANN. — Chem. Konst. und phys. Eigenschaften; HENRICH. — Théories de la chimie Org., Payot, Paris, 1925; J. MARTINET. — Couleur et constitution, Paris, 1924.

Dans un récent mémoire, *Bull.*, 5-5-1033-1938, MARTINET vient d'indiquer que les chromophores sont des groupements oxydés qui tendent à se réduire et les auxochromes des groupements réduits qui ont la tendance à s'oxyder.

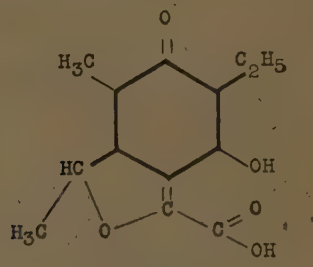
Or, les colorants peuvent être considérés comme des systèmes plastiques prêts à subir l'action des réducteurs aussi bien que celle des oxydants.

le corps du champignon; ils forment ainsi un système d'oxydo-réduction en équilibre mobile. L'avenir démontrera si ce système redox joue son rôle dans le phénomène de respiration de l'*Aspergillus fumigatus* et cela d'une manière correspondant à la théorie élaborée par l'Ecole de PALLADINE pour la respiration des plantes supérieures (18).

Citrinine. — COYN, RAISTRICK et ROBINSON ont établi également la formule du colorant que renferme le *Penicillium citrinum*, la citrinine (19).

Ce champignon, saprophyte sur *Trametes vaporaria*, sur *Gyrophana lacrymans*, où il forme des masses vert jaunâtre, peut être cultivé sur des décoctions de riz, de pommes de terre, de haricots, solidifiées avec de la gélatine ou de l'agar-agar. *Penicillium citrinum* forme alors des colonies bleu vert qui deviennent brun foncé avec l'âge. Ces colonies liquéfient rapidement la gélatine.

En présence de gélatine, de lactose, d'amidon, le liquide laisse apparaître un colorant jaune citron (p. f. : 170°), auquel a été attribuée la formule suivante :



CITRININE

(18) D'après V. PALLADINE, le colorant (quinone) absorbe l'hydrogène arraché aux particules cellulaires, ce qui représente le phénomène primaire de la respiration. Ensuite, l'hydroquinone formée (qui est incolore) absorbe l'oxygène libre et se transforme en quinone. En somme la théorie de V. PALLADINE considère que les colorants sont des « catalyseurs » de la respiration. Voir V. PALLADINE, Le Sang des Plantes, *Bot. Ber.*, XXVI-125-1908.

Les colorants à l'état réduit (soit « les colorants incolores ») sont répandus beaucoup plus qu'on ne le suppose en général. La purée de pommes de terre crues, les tubercules broyés de Dahlias, les tranches de pommes, etc..., exposés à l'air deviennent noirs : l'action de l'oxygène en excès fait réapparaître le colorant. Ce phénomène ainsi que la coloration foncée du pain bis a fait l'objet d'études classiques de Gabriel BERTRAND (Voir p. 42).

(19) COYNE, RAISTRICK et ROBINSON. — *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, B. 220-269-1931.

Malgré sa relative complexité, la parenté de cette formule avec celle de la spinulosine se laisse facilement percevoir.

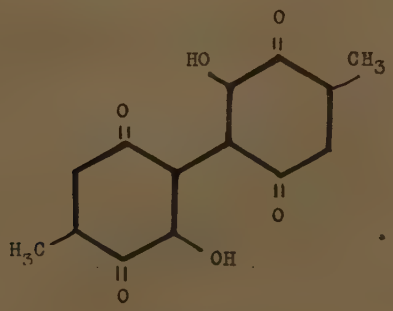
Récemment, CLUTTERBUCH, RAISTRICK et REUTER ont établi que l'*Aspergillus terreus* produit la terreine, substance cristalline, neutre et incolore (20).

La terreine subit, en présence de glucose, une transformation ultérieure qui amène la formation de la citrinine.

Phoenicéine. — FRIEDHEIM a réussi à isoler la *phoenicéine*, colorant du *Penicillium phoeniceum*, cultivé sur le moût de bière (21).

Le milieu de culture, devenu rouge foncé, est filtré sur coton afin d'éliminer le mycélium; l'addition de sous-acétate de plomb au filtrat provoque la précipitation du colorant; on essore et on lave le précipité; ensuite on le traite par l'acide sulfurique dilué, on sépare par filtration le sulfate de plomb et l'on extrait au chloroforme le colorant qui se trouve dans le filtrat. P. f. : 231°.

Th. POSTERNAK, qui a étudié le comportement chimique de la phoenicéine, lui attribue la formule de di — hydroxy — di — toluquinonyle (22).



PHOENICEINE

Cette formule indique une certaine parenté entre la phoenicéine et la spinulosine.

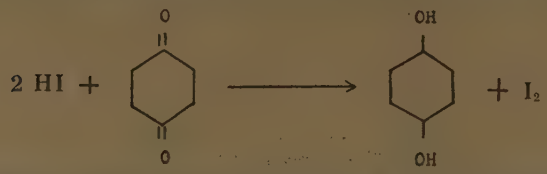
La phoenicéine est un oxydant très énergique qui libère l'iode des solutions acidulées de iodure de potassium. La réaction se produit en deux phases :

en milieu acide l'iodure de potassium libère l'acide iodhydrique :

$$K\,I + H\,Cl \longrightarrow H\,I + K\,Cl$$

(20) CLUTTERBUCH, RAISTRICK et REUTER. — *Bioch. J.*, XXXI-937-1937.
(21) FRIEDHEIM. — *Helv.*, XXI-1464-1938.
(22) Th. POSTERNAK. — *Helv.*, XXI-1326-1938.

ensuite, le noyau quinonique réagit comme accepteur d'hydrogène; de ce fait l'acide iodhydrique se trouve oxydé et l'iode mis en liberté :



Posternak suppose que la phoenicéine doit être un pigment respiratoire; étant donné la présence de deux noyaux quinoniques, elle doit former un nombre considérable de niveaux de réduction.

Notons que Posternak suppose que la phoenicéine est un catalyseur d'oxydation biologique, c'est-à-dire des phénomènes d'oxydation intracellulaire.

III. - COLORANTS DÉRIVÉS DE LA DI-PHENYL-BENZOQUINONE

L'étude comparative de l'action de divers microorganismes sur la cellulose permet d'établir que la décomposition de la cellulose et des tissus végétaux est provoquée principalement par des champignons proprement dits et non par des bactéries ou des Actinomycètes (23).

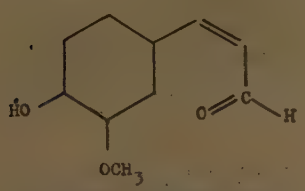
Schellenberg a indiqué que les parasites des deux ordres : Urédinales (rouilles des plantes) et Ustilaginales (charbons et caries des plantes) provoquent la décomposition des sucres, dextrines, amidon, etc. D'autres groupes, qui embrassent des saprophytes (*Mucor, Penicillium, Aspergillus*), décomposent — outre les sucres, dextrines et amidons — les hémicelluloses et pectines. Enfin, les destructeurs les plus puissants (Polyporacés et Agaricales) sont, soit des saprophytes, soit des parasites; ils décomposent tous les produits précités et en outre la cellulose et la lignine (24).

---

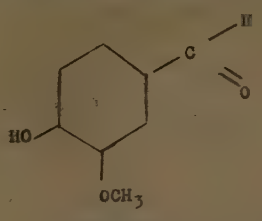
(23) Ramann, Remele, Shellhorn, Krause. — *Z. f. Bacteriol.*, II-VI-295-1900; Heukelekian. — *Abst. Bacteriol.*, VII-2-1924; Schellenberg. — *Abstr. Bacteriol.*, VI-395-1922; A. Rippel. — Microbiologie des Bodens, *in* Blanck, Handbuch d. Bodenlehre, 1 Erg-B., Berlin, 1939.

(24) La constitution exacte de la lignine est inconnue; la lignine isolée est une poudre jaune ou brune, insoluble dans les solvants organiques.

Depuis longtemps, on attribuait à la lignine une constitution aromatique ou semi-aromatique; ce fait est appuyé par la présence de substances aromatiques dans les produits de la décomposition de la lignine.



ALDEHYDE CONIFERYLIQUE



VANILLINE

Les récentes recherches spectrochimiques de Hertzog et Hill (*Ber.*, 60-365-1927) confirment l'idée de P. Klason qui considère la lignine comme un produit de condensation de l'aldéhyde ou de l'alcool conifér ylique.

Mêmes les partisans de la nature non aromatique de la lignine reconnaissent que la vanilline, la pyrocatéchine, etc..., doivent être des produits de transformation de la lignine.

Voir à ce propos : K. Hess. — *Die Chemie der Zellulose*, Leipzig, 1928; Dorée. —

Acide polyporique. — Rappelons que les Polypores, qui forment la plus grande partie de l'ordre des Aphyllophorales, renferment un grand nombre de variétés destructives du bois et des arbres de toutes sortes, ce qui explique la grande importance de cet Ordre de Basidiomycètes du point de vue économique (25).

L'aspect des Polypores est très variable. Leur chapeau est presque toujours ligneux et coriace; leur pied rarement central, plus souvent latéral ou absent. Dans ce dernier cas, le corps du champignon est alors attaché directement au bois où il forme des consoles que l'on observe fréquemment sur le bois mort ou vivant, les souches et les arbres sur pied. Le réceptacle du champignon est le plus souvent coloré, parfois non (notamment chez les Polypores mous comme les *Spongipellis*, et aussi les *Leucoporus* et les *Leptoporus*). Fréquemment, la trame ou chair se montre jaune vif, brun ocre. Les spores sont, soit incolores (le plus fréquent), soit colorées (ocracrées ou ferrugineuses surtout : *Xanthochrous*, comme celui du Pin; *Ganoderma*, comme *G. lucidum*).

En 1877, Stahlschmidt ayant récolté sur un chêne malade un Polypore, qu'il ne sut alors déterminer, s'aperçut que sous l'action de l'ammoniaque une coloration violette apparaissait sur la chair de ce champignon. Cet auteur fit des extractions avec de l'eau ammoniacale; les solutions violettes une fois acidulées déposèrent un produit jaune ocre que Stahlschmidt nomma acide polyporique. Il fut purifié par la redissolution dans la potasse diluée et la précipitation de polyporate de potassium par addition de la potasse concentrée; rendement 43,5 % (26).

Cette observation fut ensuite discutée et même mise en doute jusqu'à ce que Kögl ait réussi à confirmer l'existence de l'acide polyporique et à établir sa formule chimique (27).

Roger Heim a détaillé l'historique de la question, avec nombre de renseignements qui paraissent être restés inconnus des chercheurs allemands. D'après le mémoire publié par M. R. Heim, c'est à C. T. Muller que revient le mérite d'avoir découvert, en 1872, la belle réaction violette que donnent la potasse et l'ammoniaque sur la chair du *Polyporus rutilans* Fr. (= *Pol. nidulans* Pers.) et d'avoir figuré les cristaux caractéristiques ainsi apparus (28).

The Method of cellulose chemistry, London, 1933; G. Klein. — *Handbuch der Pflanzenanalyse*, II-125, Wien, 1932; Onslow. — *Plant Biochemistry*, p. 109, Cambridge, 1933; Hawley. — Chemistry of wood; Hagglund. — Holzchemie; K. Freudenberg, *Z. ang. Ch.* LII-362-1939, rol : Tannin, cellulose, lignin, Berlin, 1933.

Notons que la lignine renferme dans sa molécule le noyau aromatique de la vanilline. Ce fait explique, dans une certaine mesure, l'abondance des noyaux benzéniques dans les colorants que nous allons étudier.

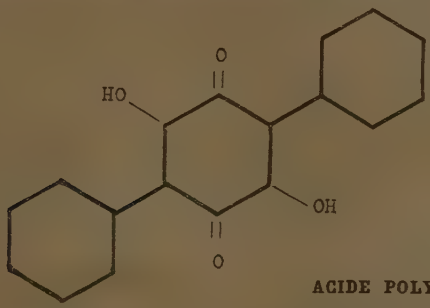
(25) Voir l'ouvrage fondamental de Bourdot et Galzin. — Les *Hyménomycètes de France*, I, Paris, 1927.

(26) *A.* 177-177-1877; *id.* 195-365-1879.

(27) *A.* 275-89-1893.

(28) « En 1877, le chimiste allemand C. Stahlschmidt, ignorant l'observation de

Sur la demande de Kögl, Falk examinant sa propre collection de *Polyporaceae*, constata que *Polyporus nidulans* donne effectivement avec l'ammoniaque une coloration violette. Falk transmit la moitié (1,5 gr.) de son champignon à Kögl. Lipp envoya à Kögl l'échantillon de l'acide polyporique de Stahlschmidt. Kögl eut ainsi à sa disposition en tout environ 0,9 gr. d'acide polyporique et c'est avec cette quantité infime que Kögl et Postowsky ont établi que la composition de l'acide polyporique est représentée par la formule (29) :



ACIDE POLYPORIQUE

Muller, mettait en évidence cette même coloration sur un polypore recueilli aux environs d'Aix-la-Chapelle et qu'il communiqua à Fuckel. Celui-ci considéra le champignon comme une espèce nouvelle qu'il proposa d'appeler *Polyporus purpurascens*.

« Stahlschmidt observa que la solution violette obtenue par l'action de l'ammoniaque sur son polypore précipitait par les acides, que ce précipité brun jaunâtre donnait un sel potassique cristallisé de couleur purpurine, d'où il extraya par l'alcool des cristaux tabulaires, rhombiques ayant « le vif éclat du bronze ». Il appela ce corps acide polyporique (Polyporsäure), lui assigna la forme $C^9H^7O^2$ sans émettre d'opinion sur sa constitution, et étudia ses différents sels.

« Un peu plus tard, F. Klingemann, à la suite d'essais infructueux tentés sur divers polypores dans l'espoir de retrouver l'acide polyporique isolé par Stahlschmidt, émit l'hypothèse que ce corps n'était « qu'un produit de sécrétion pathologique » du *Polyporus igniarius*. Cette opinion fut même admise par Stahlschmidt qui rechercha en vain dans quelques polypores l'acide isolé précédemment par lui.

« C'est le mycologue français Boudier qui supposa le premier que le polypore à partir duquel l'acide polyporique avait été isolé n'était autre que le *Polyporus nidulans* Pers. (= *suberosis* Bull. = *rutilans* Fr. = *sanguineus* Kromb.).

« L'observation de Boudier devint classique en France, et Harlay, dans une note concernant une substance colorante isolée du *Lactarius turpis* Weinm. — d'ailleurs voisine à son avis de l'acide polyporique —, signala à son tour avoir extrait, sur les conseils de Bourquelot, l'acide polyporique du *Pol. nidulans*.

« Cependant, ces notions restèrent ignorées à l'étranger, et, en 1909, Von Höhnel signalait à deux chimistes allemands, Bamberger et Landsiedl, le travail de Muller qu'il croyait découvrir. Ceux-ci en déduisirent que le polypore de Stahlschmidt ne pouvait être que le *Polyporus nidulans*.

« En 1926, Fr. Kögl reprit entièrement la question au point de vue chimique et, avec l'aide des méthodes de microanalyse, les propriétés de l'acide polyporique lui suggérèrent l'idée que ce corps n'était pas sans parenté avec l'atromentine que Postowsky et lui-même avaient précédemment isolée du *Paxillus atrotomentosus*. Kögl, ignorant les observations de Boudier, de Bourquelot et de Harlay, vérifia d'abord que le champignon que Fuckel et Stahlschmidt avaient appelé *Polyporus purpurascens* n'était autre que le *Pol. nidulans.* » (Roger Heim, *in Ann. de Crypt. Exotique*, IV-175-1931).

(29) *A.* 447-78-1926; *id.* 465-211-1928.

L'acide polyporique renferme le noyau chromogène (quinone) et deux auxochromes (OH) qui se trouvent dans les mêmes positions (3,6) que ceux de la spinulosine; le méthyl et le méthoxy-groupe de la spinulosine se trouvent remplacés par deux phényls.

Voici comment fut établie la formule de l'acide polyporique :

La distillation du produit avec la poudre de zinc supprime toutes les fonctions oxygénées et laisse passer dans le distillat l'hydrocarbure (qui est le diphényl 2,5 benzène ou terphényl) : l'ossature de la molécule se trouve ainsi établie.

L'action de l'anhydride acétique fait fixer deux acétyles, ce qui prouve la présence de deux groupes OH, qui fixent chacun un acétyle, suivant le schéma :

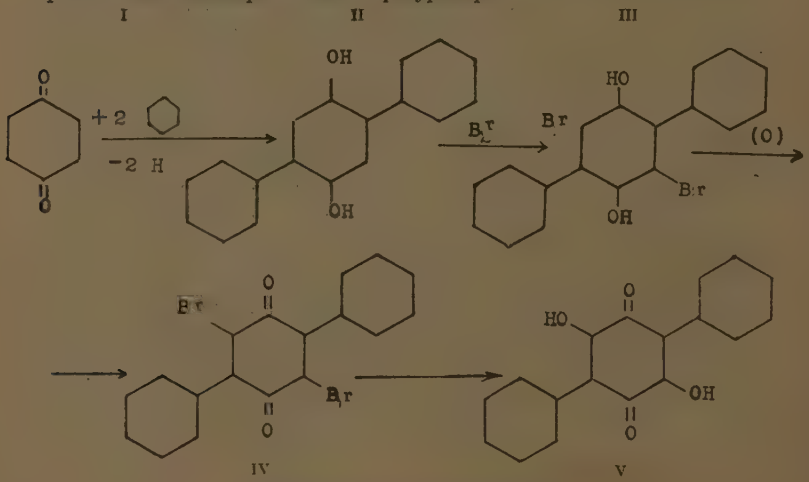
$$R—OH + (CH_3CO)_2O \longrightarrow R—O—(CO\,CH_3) + CH_3\,COOH$$

Ensuite, sous l'action de la poudre de zinc et de l'acide acétique, la quinone colorée est réduite en hydroquinone incolore; il se forme donc deux nouveaux (OH). En effet, l'acétylation du produit réduit fixe 4 acétyles (2 correspondant aux OH initiaux, et 2 correspondant aux OH du quinone).

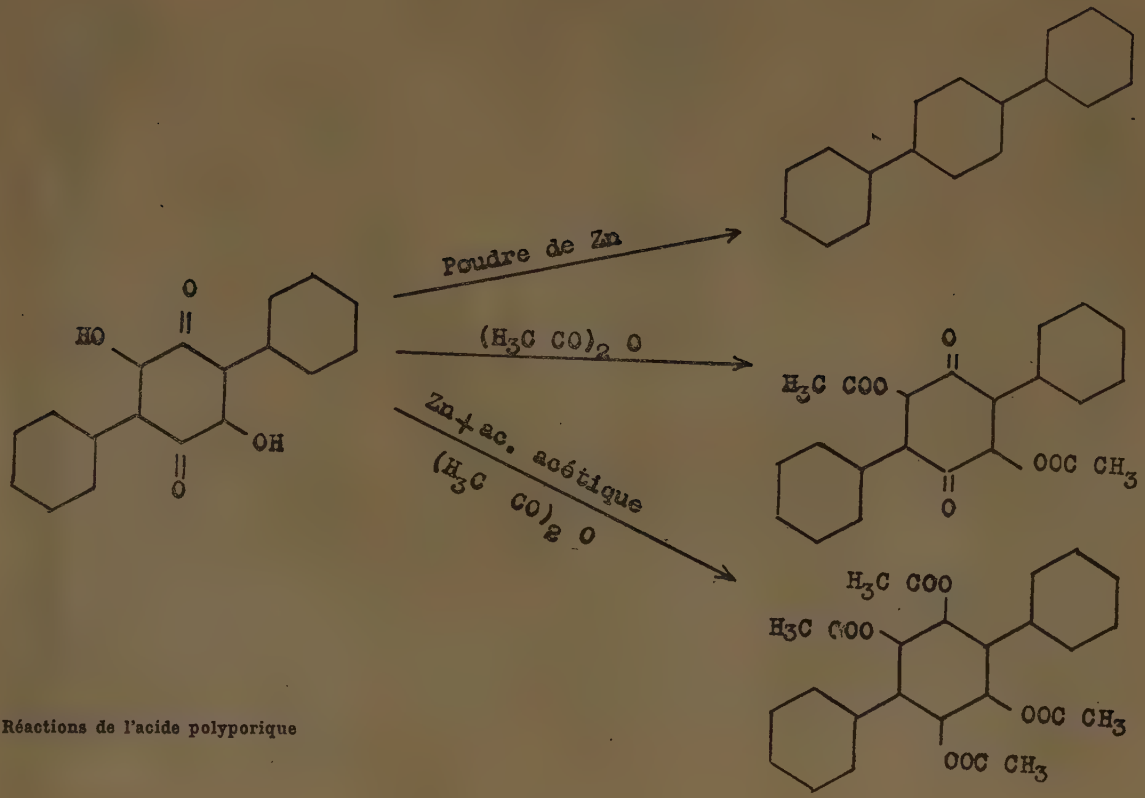
Tous ces faits sont concordants avec la formule que Kögl a admis pour l'acide polyporique.

Pour prouver l'exactitude de la formule, Kögl a réalisé la synthèse du colorant d'après le schéma suivant.

La benzoquinone I fut condensée avec deux molécules de benzène (C_6H_6); la di-phényl-hydro-quinone II qui se forma fut bromée; le dérivé dibromé (III) fut oxydé en diphényl-dibrome-quinone (IV), ce dernier traité par le carbonate de sodium échange les Br contre les deux OH formant le di-phényl 2,5 dihydro-oxy-3,6 benzo-quinone (V) qui se révéla identique à l'acide polyporique :



Synthèse de l'acide polyporique



Réactions de l'acide polyporique

***

Nous avons étudié avec quelque détail l'acide polyporique afin de donner une idée des procédés que l'on utilise pour établir les formules des colorants.

Notre présente mise au point ne constituera cependant qu'un bref résumé, car si le succès de telles recherches dépend de la perspicacité et des connaissances générales des investigateurs, aucun exposé ne pourrait arriver à donner l'idée exacte de la somme d'efforts que supposent ces travaux.

Atromentine. — Atromentine est le nom du colorant isolé de la chair du champignon Basidiomycète : *Paxillus atrotomentosus* (Paxille à pied noir velouté), voisin mais distinct du *Paxillus involutus* ou Paxille enroulé, champignon comestible bien connu des mycophages (30).

Le champignon frais (31) n'est coloré qu'à la surface; sa chair est presque incolore, car elle ne renferme que le leuco-dérivé du colorant (32).

C'est en 1878 que Thomer nota la présence simultanée du colorant et de son leuco-dérivé dans le corps du champignon (33).

Pour obtenir le colorant, on dessèche les cossettes du champignon au bain-marie (ce qui provoque en même temps l'oxydation du leuco-dérivé); on pulvérise le produit et on l'extrait au moyen de soude à 2 % pendant six heures; on essore et on extrait de nouveau; les filtrats sont réunis et précipités par l'acide chlorhydrique. On lave le précipité à l'eau chaude; on le sèche et on extrait les matières résineuses au chloroforme. Ensuite, on extrait (Soxhlet) avec l'alcool le colorant. Rendement : 2 %.

L'atromentine est soluble dans la pyridine, l'alcool, l'acide acétique; elle est insoluble dans le chloroforme, l'acétone, le sulfure de carbone,

---

(30) Les caractères essentiels des divers Basidiomycètes sont réunis dans les ouvrages classiques suivants : L. Quélet. — Flore Mycologique de la France et des pays limitrophes, Paris, 1888; A. Ricken. — Die Blätterpilze, Leipzig, 1915; C. Rea. — British Basidiomycetes, Cambridge, 1922. Comme « genera » : N. Patouillard. — Essai Taxonomique sur les familles et les genres des Hymenomycètes, Lons-le-Saunier, 1900; J. Ramsbottom. — A Handbook of the larger British Fungi, London, 1923.

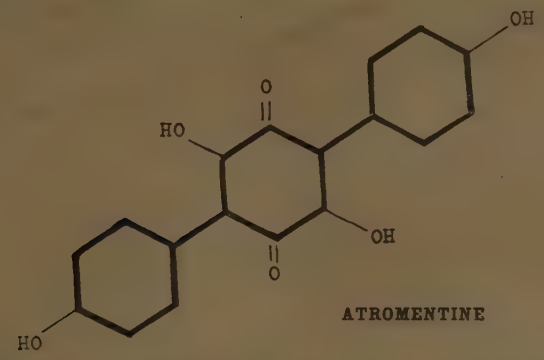
(31) Rappelons ici la description succincte du *Paxillus atrotomentosus* : Chapeau épais et charnu; convexe, puis étalé en entonnoir chez le champignon âgé (10-30 cm.), sec, pubescent, de couleur chamois. Lamelles décurrentes, ramifiées, anastomosées à la base, facilement séparables du chapeau, jaune-olive pâle, puis ocracées. Pied court et trapu, souvent excentrique ou même latéral, élastique, radicant à la base, *entièrement couvert d'un épais velouté brun foncé*. Chair épaisse, blanchâtre, douce ou peu amère. Spores ocracé pâle en masse, presque hyalines au microscope, ellipsoïdales, sans gouttelettes, 6-7 × 3-4 μ. Vient dans les bois de pins, au pied des souches, en été et en automne.

(32) Le leuco-dérivé est un produit de la réduction primaire du colorant. En s'oxydant, ce leuco-dérivé se transforme en colorant (*leucos* veut dire en grec : blanc, incolore). En général, les leuco-dérivés sont des substances incolores; cependant les leuco-dérivés des colorants anthraquinoniques sont des corps fortement colorés.

(33) Czapek. — Biochemie d. Pflanzen, III, 374, Iéna, 1921; Thomer. — *Ber.*, XI-533-1878, XII-1630-1879.

le benzène. Ses solutions dans l'acide sulfurique concentré sont brunes; l'addition d'acide borique les fait virer au vert foncé. La laine est colorée en brun tabac.

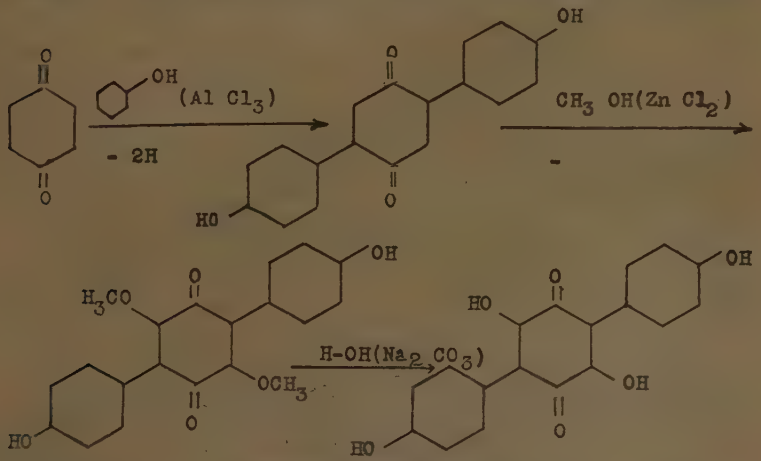
La formule de l'atromentine fut établie par Kögl et ses collaborateurs (34) :



ATROMENTINE

Elle ne diffère de l'acide polyporique que par la présence de deux groupes OH supplémentaires.

C'est encore à Kögl qu'est due la réalisation de la synthèse de l'atromentine : la quinone (35) prise en excès fut condensée avec deux



Synthèse de l'atromentine

(34) Kögl et Postovsky, *A.* 440-19, 1924; *id.* 445-159, 1925; Kögl et Becker, 465-211-243, 1928.

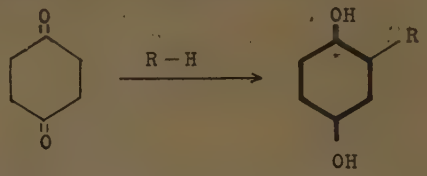
(35) Kögl et Dids A.; Kögl et Erxleben A.; Zellner. — *Monatshefte*, 282-27, 1906.

molécules de phénol (catalyseur Al Cl_3), puis avec l'alcool méthylique (agent de condensation, Zn Cl_2); le produit obtenu donne — après hydrolyse — l'atromentine (36).

Muscarufine. — L'Amanite tue-mouches ou Fausse Oronge (*Amanita muscaria*) est le champignon qui, par ses propriétés néfastes ou curieuses, éclipse la renommée de tous les autres champignons. En évoquant le nom de l'*Amanita muscaria* (37), tout amateur de champignons

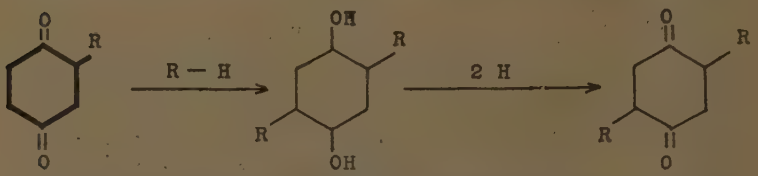
(36) Le mécanisme de cette condensation peut être pris comme modèle d'oxydation indirecte :

la quinone se condense avec la première molécule du phénol (R — H) en formant la R — hydroquinone :



Ensuite, la quinone en excès oxyde la R — hydroquinone par déshydrogénation :

La R — quinone se condense avec la seconde molécule du phénol et de nouveau l'accepteur enlève les deux H :



C'est ainsi que l'oxydation de la substance principale est effectuée sans intervention de l'oxygène libre; il suffit d'admettre que l'accepteur hydrogéné (hydroquinone) est ensuite retransformé par l'oxygène libre en quinone, et le cycle d'oxydation est réalisé.

Pour avoir le schéma de la respiration de la cellule vivante, il suffit de supposer que la R — quinone est remplacée par des substances énergétiques et l'accepteur (quinone libre) par une matière colorante.

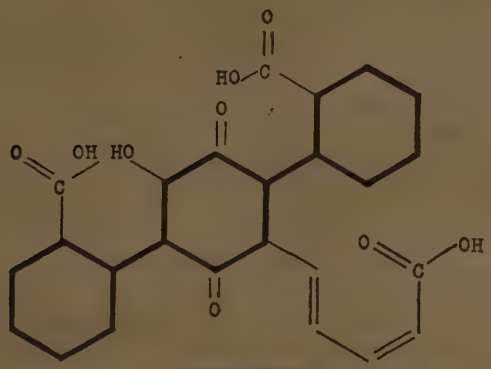
(37) Voici la description de ce champignon que nous empruntons au livre de H. T. Gussow et W. S. Odell :

« Champignon très vénéneux, l'Amanite tue-mouches est une superbe plante et l'une des plus remarquables du genre. Chapeau : gros, 10 à 15 cm.; d'abord sphérique, convexe, puis presque aplani; la surface, lorsqu'elle est fraîche, est légère-

revendique pour soi le respect et le nimbe dont sont entourés les charmeurs de serpents aux Indes ou les avaleurs de sabres en Europe (38).

C'est également Kögl, Dids et Erxleben (39) qui sont arrivés à établir la formule du colorant de l'*Amanita muscaria*.

Radical di-éthylène carbonique $-HC=CH-HC=CH-C\begin{matrix}HO\\O\end{matrix}$



MUSCARUFINE

Ce colorant se trouve dans la cuticule du chapeau en quantité infime. Une année, Kögl a eu la chance de récolter en une seule fois 500 kg. de Fausse Oronge, ce qui lui permit d'étudier à fond la nature du colorant muscarufine qui donne la teinte rouge au chapeau.

---

ment visqueuse, la couleur peut varier considérablement : d'un rouge-orange foncé à jaune, pâlissant avec l'âge; le jaune est la couleur la plus commune.

Marge : légèrement striée, chez les échantillons adultes. La surface est recouverte d'écailles (verrues) persistantes, épaisses, anguleuses, généralement blanches, souvent jaunâtres, le reste de la volve s'enlevant facilement au frottement. Chair : blanche, jaune sous l'épiderme; sans odeur. Feuillets : libres, mais formant des lignes légèrement décurrentes sur le pied; blanc à jaune pâle. Pied : blanc ou soufre pâle; intérieur d'abord rempli de fibrilles membraneuses, devenant creux; s'élargissent à la base en un bulbe très apparent, recouvert de bourrelets saillants concentriques, restes de la volve; 10 à 20 cm. de longueur; 1 à 3 cm. d'épaisseur. Anneau : très mou, déchiqueté, gros, blanc, supère. Volve : blanche ou jaunâtre, fragile.

On reconnaît facilement l'Amanite tue-mouches à son chapeau écailleux, d'un coloris fréquemment brillant, son gros anneau et la volve sur la base bulbeuse. C'est l'une des espèces les plus vénéneuses, et, ce qui est très regrettable, l'une des plus répandues. Le novice lui-même ne devrait trouver aucune difficulté à la distinguer des autres champignons.

On rencontre ce champignon généralement sur les talus des chemins, les lisières des bois et dans les bois clairs à partir de juin jusqu'aux gelées ».

H. T. Gussow et W. S. Odell. — Champignons comestibles et vénéneux, 273 p. avec 126 pl., Ottawa, 1929. Edition du Ministère d'Agriculture.

(38) R. Dujarric de la Rivière et Roger Heim ont publié une excellente monographie consacrée aux champignons toxiques (Paris, 1938). La bibliographie qu'ils citent porte 717 références!

(39) Pummerer et Prell. — *Ber.* 55-3105, 1922; Kögl. — *A.* 465-243, 1928.

Les pellicules rouges furent séparées et extraites dans une chambre noire, à froid (0° C.), avec de l'alcool (le colorant non purifié se décompose à la lumière). Le colorant dissous fut précipité par le nitrate d'argent, le sel d'argent essoré, dispersé dans l'alcool méthylique et décomposé par HCl. En évaporant l'alcool, on obtient le colorant que l'on cristallise; rendement : 0,85 gr., soit 0,0001 %. Le colorant forme des aiguilles jaune orange dont le point de fusion est 275° C.

La formule de la muscarufine renferme le noyau de terphényl comme l'acide polyporique et l'atromentine, mais en plus on constate la présence de chaînes latérales (deux carboxyles) et d'acide di-éthylène carbonique.

La muscarufine renferme le chromogène (noyau quinonique) lié à un auxochrome (OH).

La chaîne latérale (acide di-éthylène carbonique —HC=CH—HC—HC—COOH) va réapparaître dans la formule de l'acide théléphorique que nous étudierons un peu plus loin.

NOTE SUR LA MUSCARINE

Historique. — La Muscarine, principe toxique du champignon *Amanita muscaria*, n'est pas une matière colorante, mais le lecteur nous en voudrait si, dans une étude consacrée à la chimie des champignons, il ne pouvait trouver quelques renseignements sur la Muscarine, substance qui, depuis plus d'un siècle, attire l'attention des chimistes et des mycologues (40).

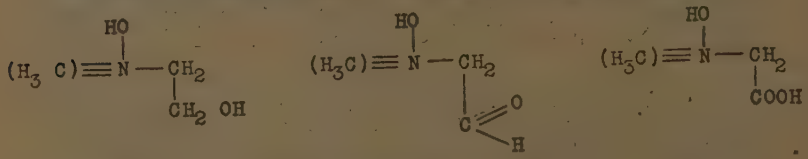
La Muscarine est une base extrêmement toxique isolée de l'*Amanita*

(40) Pour rendre plus facilement consultable l'exposé suivant, nous nous permettons de rappeler les rapports existants entre la choline et ses dérivés, dont la constitution est assez proche de celle de la muscarine.

La choline (A. Strecker, 1862) représente le produit de la condensation du triméthyl-amine et de l'alcool éthylique; elle n'est pas toxique; elle se trouve dans la bile, le cerveau des animaux ainsi que dans les tissus des champignons et des plantes supérieures. Elle entre dans la composition de la lécithine.

L'aldéhyde correspondant à la choline (bétaïne-aldéhyde ou *iso*-muscarine) est une substance extrêmement toxique.

Par contre, son acide (la bétaïne, C. Schreiber, 1869) n'est pas toxique. On le



Choline **Iso-muscarine (bétaïne-aldéhyde)** **Bétaïne**

rencontre dans la betterave, dans les germes de l'orge et du blé, et dans nombre d'autres plantes souvent en association avec la choline.

On a tenté de trouver une explication théorique à ces variations de toxicité. D'après la théorie de Loew, les substances toxiques sont celles qui réagissent facilement avec les fonctions du cytoplasme.

muscaria, et dont la présence fut en outre signalée chez d'autres Agarics, soit Astérosporales ou Lactario-Russulés (*Russula emetica*), soit Agaricales proprement dits (divers *Inocybe, Hebeloma fastibile, Amanita phalloides, Amanita pantherina, Clitocybe dealbata*), ainsi que chez les Boletales (*Boletus luridus*, où il devrait se trouver avec la choline) et même dans le chanvre (*Cannabis indica*). Mais WINTERSTEIN estime, avec raison, que ces indications mériteraient d'être vérifiées à nouveau (41).

L'étude de la muscarine (extraite de l'*Amanita muscaria*) se poursuivit durant plus de cent ans; enfin, ces dernières années, les remarquables recherches de KÖGL, DUISBERG et ERXLEBEN ont permis de résoudre presque complètement le problème de la constitution de ce corps.

En 1811, SCHRAEDER supposa que le poison de l'Amanite tue-mouche était localisé dans les parties rouges de sa chair, tandis que d'après VAUQUELIN (1813), la substance toxique devait se trouver dissoute dans les corps lipidiques (graisses) du champignon.

En 1869, SCHIEDEBERG et KOPP publièrent leurs premières recherches qui amenèrent la découverte de la muscarine.

La muscarine fut obtenue presque pure par précipitation avec l'iodomercurate de potassium (K_2 [Hg I_4]) et avec le sel analogue de bismuth (K [Bi I_4]); en effet, la muscarine — comme tous les alcaloïdes — donne des précipités avec divers sels complexes : chloraurate (K [A Cl_4)], chloroplatinate (K_2 [Pt Cl_6]), etc.

On attribua alors à la muscarine la formule de l'aldéhyde de la bétaïne; ensuite, BERLINERBLAU réalisa la synthèse de cet aldéhyde à partir du tri-méthyl-amine (I) et du mono-chloro-acétal (II).

Le produit de la condensation (III) après le traitement avec Ba $(OH)_2$ donne l'aldéhyde de la bétaïne (IV).

En 1885, BOHN a essayé de préparer la muscarine par oxydation de la choline par l'acide nitrique.

L'action toxique de ce produit, ainsi que celle du corps préparé d'après BERLINERBLAU, sont différentes de celle de la muscarine naturelle. Récemment, EWINS (42) a démontré que le produit de l'action

---

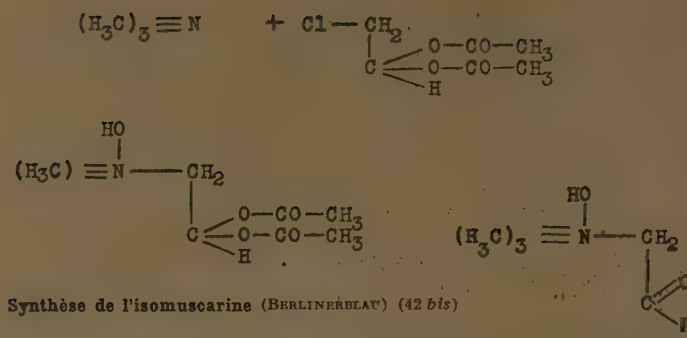
$$— NH_2 \text{ ou } — C \lessdot^{O}_{H}$$

La bétaïne-aldéhyde (que l'on supposait être la « muscarine » du champignon Amanite tue-mouche) comme toutes les aldéhydes se condense avec — NH_2 plus facilement que l'alcool ou l'acide, ce qui explique sa toxicité accrue, tandis que la présence de COOH (analogue à la présence de — SO_2OH chez les colorants) enlève à la molécule de la bétaïne la toxicité potentielle de l'ammonium tétra-substitué.

En effet, les ammonium quaternaires ont une action toxique analogue à celle du curare, mais la présence du groupe salifiant (CO OH) enlève à la molécule toute sa toxicité. — Voir : S. FRANKEL. — Arzneimittelsynthese; E. KAHANE et J. LEVY. — Biochimie de la choline, Paris, 1938.

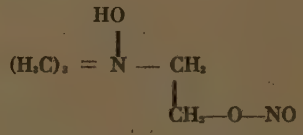
(41) WINTERSTEIN. — Choline, Bétain und Muscarin, p. 289, in Klein, Handbuch der Pflanzen analyse, IV-I, Wien, 1933, où est indiquée la bibliographie concernant la constitution de la muscarine.

(42) EWINS. — *Bioch. J.*, 8-209, 1914.



Synthèse de l'isomuscarine (BERLINERBLAU) (42 *bis*)

de H NO_3 sur la choline n'est pas une aldéhyde, mais bien le nitroso-éther de la choline :



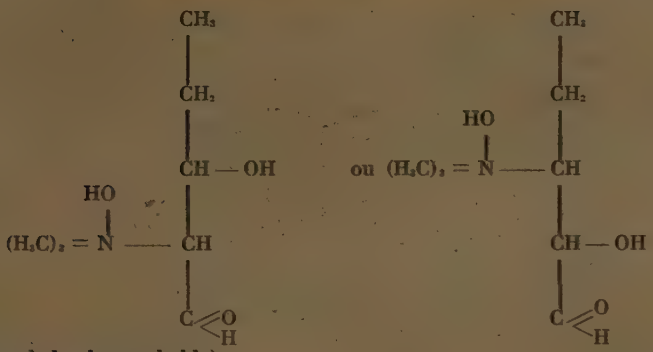
Nitroso-éther de la choline

Ainsi fut écarté le produit de BOHN. Quant au corps préparé par BERLINERBLAU, sa constitution ne paraissait pas être douteuse, mais les divers auteurs ont noté que l'action de la muscarine n'a rien à voir avec l'action curarisante qui caractérise les bases quaternaires des alcaloïdes.

Ensuite, on a même nié la nature aldéhydique de la muscarine (43). On en a conclu alors que la constitution de la muscarine était des plus complexes, et, ne pouvant prouver que c'était une base quaternaire (44), on a supposé qu'il s'agissait d'une toxine (45).

Mais les récentes recherches de KÖGL et de ses collaborateurs ont donné pleinement raison aux idées des premiers auteurs. La muscarine possède réellement une fonction aldéhyde et un groupe triméthyl-R-ammonium.

(42 *bis*) *Ber.*, XVII-1139, 1884.
(43) KLEIN. — Scella, 1922, et GUTH, *Monatshefte*, 45-631, 1924.
(44) KING, *Soc.*, 121-1743, 1922.
(45) GUTHRY. — *Monatsh.*, 45-631, 1924.



(formule la plus probable)

Formules de la muscarine (d'après KÖGL)

Les recherches entreprises ainsi sur la muscarine ont présenté de graves difficultés techniques dues à l'instabilité et à la toxicité de la substance ainsi qu'à la nécessité de traiter des quantités énormes de champignons. KÖGL a réussi à se procurer en automne 1928 environ 1 200 kg. de champignons qui lui ont permis d'extraire 3,5 gr. de muscarine. Voici comment il fut procédé :

On nettoya rapidement les champignons et on les plongea dans l'alcool afin d'éviter la décomposition; la majeure partie du lot fut traitée en une seule nuit. Il est intéressant de signaler que l'action nocive du poison se fit sentir à travers la peau et les treize personnes préposées aux manipulations furent incommodées. L'influence ainsi manifestée par le champignon se traduisit par des coliques et des larmes aux yeux. Heureusement, il n'y eut pas de conséquences graves.

Les champignons broyés furent conservés à froid (4° C.) dans 25 ballons avec de l'alcool. La muscarine se dissout alors dans l'alcool que l'on essore.

Pour pouvoir isoler la muscarine il fallait arriver à l'obtenir en solution concentrée et la séparer des graisses, cholines, etc. En somme, il convenait de débarrasser la solution des substances qui se dissolvent et se précipitent dans des conditions assez voisines de celles de la muscarine.

La dilution de la solution alcoolique avec de l'eau et l'extraction avec l'alcool-éther a permis d'obtenir une solution renfermant la muscarine en concentration quatre fois plus forte que l'alcoolate initial. Ensuite, l'emploi des substances absorbantes (charbon activé et permutite) a permis de retirer une certaine quantité d'impuretés et de ramener la solution à une concentration seize fois plus forte que l'initiale. Le traitement au bichlorure de mercure précipite la choline et après le second traitement à la permutite, la solution débarrassée de la plupart

des impuretés fut concentrée jusqu'à une toxicité cent soixante-dix fois plus forte que celle du début.

Il restait alors seulement 35 % de la quantité initiale en solution, la différence ayant été perdue dans les résidus lors du raffinage.

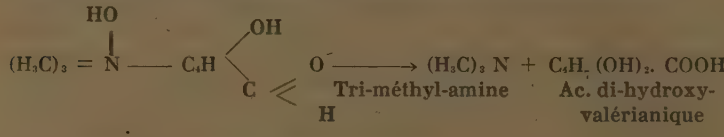
Ensuite, la muscarine fut précipitée sous forme de sel Reinecke (sel complexe du chrome : $NH_4\,[(NH_3)_2\,Cr\,(CNS)_4]$ de telle sorte que le produit final apparut cinq mille fois plus actif que la solution initiale (46).

Ayant obtenu la muscarine à l'état pur, Kögl et ses collaborateurs ont constaté dans sa molécule :

1° la présence du groupe OH (formation avec l'anhydride benzoïque de la benzoyl-muscarine qui fut précipitée comme chloroplatinate);

2° la présence de la fonction aldéhyde qui fut rendue évidente grâce à la coloration rouge-violette provoquée par la muscarine dans la solution de la fuchsine décolorée par SO_2 (réaction typique des aldéhydes);

Enfin, la réaction de Hoffmann provoque l'élimination de tri-méthyl-amine et la formation de l'acide di-hydroxy-valérianique.



Le carboxyle (COOH) de cet acide doit provenir de l'oxydation de la fonction de l'aldéhyde; un des hydroxyles est le OH qui se trouvait dans la molécule de la muscarine; le second (OH) occupe la position de la tri-méthyl-amine éliminée.

L'acide di-hydroxy-valérianique peut former six isomères; comme l'acide à chaîne normale et avec les (OH) en position α et β se révéla identique à l'acide obtenu par la transformation de la muscarine, on peut conclure que la muscarine contient la chaîne carbonique non ramifiée correspondant à l'acide di-hydroxy-valérianique normal, soit :

$$CH_3 — CH_2 — CH\,(OH) — CH\,(OH) — COOH$$

Actuellement, on ne peut pas affirmer si le groupe $N\,(CH_3)_3$ se trouve dans la position α ou β; c'est pour cette raison que Kögl et ses collaborateurs mentionnèrent pour la muscarine deux formules possibles tout en indiquant qu'il est plus vraisemblable de s'attendre à ce que l'azote se trouve fixé au carbone α (Voir les formules de la page 23).

---

(46) La muscarine provoque l'arrêt du cœur en diastole; une faible quantité d'atropine réagit comme contre-poison.

Pour vérifier la marche de l'enrichissement des solutions en muscarine, Kögl et ses collaborateurs vérifiaient l'action des solutions obtenues sur le cœur de grenouilles. 1.200 grenouilles furent utilisées dans ce but.

Action physiologique de la muscarine. — DUJARRIC DE LA RIVIÈRE et Roger HEIM ont décrit ainsi l'action physiologique de l'*Amanita muscaria* :

« L'empoisonnement muscarien se manifeste par un début brusque, rapide, une à trois heures seulement après l'ingestion des champignons toxiques. Le malade se plaint d'un malaise indéfinissable; presque en même temps apparaissent les troubles digestifs et les troubles délirants. En général, le malade ressent une violente brûlure à l'estomac; les vomissements et la diarrhée s'installent; la température est normale, le pouls régulier, les urines sont rares; très rapidement se manifeste le fameux délire muscarien, que certains auteurs désignent sous le nom de « folie muscarienne » ou encore « ivresse muscarienne ». C'est, en effet, une sorte d'agitation délirante comparable à celle de l'ivresse. Le malade a le visage illuminé, ne reconnaît plus les membres de sa famille; le caractère change; accès de colère, injures succèdent à des danses et à des rires; le malade est souvent en proie à des hallucinations auditives ou visuelles; la marche est titubante.

« Voici, entre beaucoup d'autres, une observation caractéristique rapportée par M. ROCH.

« Le Docteur E. ROBERT-TISSOT est appelé, dans le canton de Neuchâtel, pour quatre ouvriers italiens qu'il trouve dans une grange, endormis d'un sommeil dont rien ne peut les tirer. Il apprend qu'ils avaient mangé à midi une soupe aux champignons. Les paysans chez qui logeaient ces quatre Italiens les avaient entendus, vers deux heures de l'après-midi, sauter dans la grange, se livrer à des exercices bruyants et hurler comme des sauvages. A trois heures tous dormaient profondément et leurs hôtes avaient cru à une ivresse alcoolique simple. Ce n'est qu'en examinant les restes du dîner qu'ils se rendirent compte de la réalité. Le repas était composé uniquement d'*Amanita muscaria*. Le médecin ne voit les malades qu'à cinq heures; il leur administre de la strychnine et de l'éther camphré, ce qui les sort suffisamment de leur léthargie pour qu'on puisse leur faire un lavage d'estomac qui ramena des quantités prodigieuses d'Amanites fausses oronges. Après quoi le médecin prescrivit de l'huile de ricin, et, le lendemain matin, les quatre malades reprenaient leur travail.

Le pronostic est généralement bon; c'est une intoxication grave, mais rarement mortelle.

Les symptômes causés par *Amanita muscaria* ne sont pas ceux que donne la muscarine. Dans l'intoxication par *Amanita muscaria* d'autres corps sont en cause, au moins deux, un poison du type nerveux et un poison du type digestif. Les troubles gastro-intestinaux seraient dûs à la choline (amanitine de LETELLIER), qui est assez abondante dans *Amanita muscaria*, et aux substances voisines, ainsi qu'à des corps résinoïdes. Même dans la forme gastro-intestinale, on note toujours un peu de délire, de prostration et d'amnésie consécutive. Or, ce ne sont pas là seulement des troubles d'origine intestinale, mais des phénomènes témoignant d'une atteinte des centres nerveux.

Dans le Nord-Est de l'Asie la population indigène absorbe l'alcool frelaté, sorte d'infusion du tabac et de l'Amanite tue-mouches. Déjà en 1870, La Harpe écrivait que « lorsque les Kamschadales veulent se livrer à la joie, ils emploient une espèce de champignon qui leur tient lieu d'opium. Il s'appelle « mouchomort », tue-mouches. L'usage modéré... leur donne de la gaieté et de la vivacité, mais l'excès qu'ils en font les jette en moins d'une heure dans des convulsions affreuses. Elles sont bientôt suivies de l'ivresse et du délire » (46 *bis*).

(46 *bis*) R. Dujarric de la Rivière et Roger Heim. — Les Champignons toxiques, Encyclopédie médico-chirurgicale, Paris, 1938.

Voir également : Petri. — Pathologische Anatomie der Vergiftungen, Berlin, 1933; Abderhalden. — Bioch. Handlexikon XI, Muscarin; Peterson, Hames, Welsten. — Legal Medicine and Toxicology, London, 1926, II, 817; ainsi que L. Lewin. — Les Paradis artificiels, Paris, 1928; Houben. — Fortschritte der Heilstoffchemie, vol. 1 (2), page 1168, Berlin-Leipzig, 1931.

IV. - COLORANTS DÉRIVÉS DE LA PHÉNANTHRÈNE - QUINONE

Acide théléphorique. — Les Théléphores sont des Basidiomycètes de l'Ordre des Aphyllophorales, voisins des Clavaires, mais ligneux-coriaces. On les rencontre assez fréquemment dans les forêts en automne.

Contrairement à ce que nous avons déjà noté dans le cas de l'acide polyporique, où le colorant ne fut trouvé que dans une variété de polypore, de nombreux Théléphores (*Thelephora, Phylacteria*) et espèces de groupes voisins renferment l'acide théléphorique (47).

Dès 1889, Zopf a pu isoler l'acide théléphorique, mais ce n'est que Kögl, Erxleben, Janecke (48), qui, récemment, en ont établi la formule.

Pour isoler le colorant on dessèche les champignons à l'air; on les pulvérise; on fait tremper dans l'eau vingt-quatre heures; on essore, on lave à l'eau puis on extrait (Soxhlet) avec de la pyridine; on filtre à chaud. Les cristaux se déposent après refroidissement. Rendement : 0,5 %.

Le produit obtenu donne une coloration bleu foncé dans l'acide sulfurique; la solution dans la pyridine est rouge-vin, et vire au bleu quand on ajoute de l'eau. Il donne une cuve avec l'hydrosulfite et l'ammoniaque. La laine et le coton sont colorés en violet.

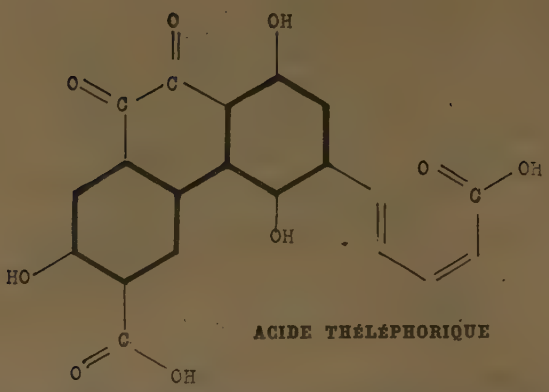
D'après Kögl, l'acide théléphorique possède la formule suivante (p. 28) :

Cette formule peut être examinée à divers points de vue :

1° Les colorants précédents renfermaient la chaîne de trois noyaux benzéniques (le terphényl); l'acide théléphorique n'a conservé que deux noyaux;

(47) *T. palmata, T. flabelliformis, T. caryophyllea, T. coralloides, T. crustacea, T. intybacea, T. laciniata,* et même *Hydnum* (*Sarcodon*) *ferrugineum.*

(48) *A.* 482-105, 1930.



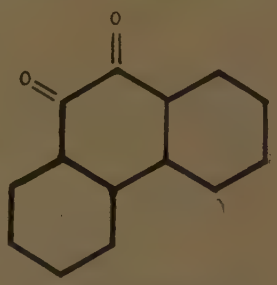
ACIDE THÉLÉPHORIQUE

2° La chaîne de l'acide di-éthylène-carbonique est conservée et se trouve dans la même position que chez la muscarufine (49);

3° Les deux « C » latéraux de la muscarine se trouvent rapprochés et liés entre eux;

4° L'acide théléphorique peut être considéré comme le premier colorant naturel dérivé du phénanthrène, ou plus exactement de la phénanthrène-quinone (50).

Les lecteurs qui s'intéressent plus particulièrement aux problèmes de chimie trouveront dans le mémoire de Kögl la description des voies qu'il a suivies pour établir cette formule : aucune transposition ne peut égaler le mémoire original de l'auteur.



PHÉNANTHRÈNE QUINONE

Xylindéine. — La Xylindéine appartient également à la série du phénanthrène (quinone). Elle est produite par un Discomycète lignicole et cosmopolite : *Chlorosplenium aeruginosum* qui donne au bois en décomposition (chêne, bouleau, hêtre, charme, etc.), un ton très vif, vert malachite, qui attira en 1813 l'attention de Dobereiner (voir p. 3); mais ce n'est qu'en 1925

(49) Szent Gyorgy et ses collaborateurs ont noté que certains acides (succinique, fumarique, pyruvique, oxalacétique) exercent une action très apparente sur la respiration intracellulaire (ils ont expérimenté sur le muscle du pigeon); certains acides activent la respiration des tissus (*H.*, 44-105, 1905). Par contre, les acides malonique et maléique entravent la respiration (*H.*, 224-1, 1934). Voir également *H.*, 236-1, 1935 et *H.*, 37-1, 1935.

(50) Tieser. — The chemistry of natural products related to phenanthren, New-York, 1936.

que Kögl et ses collaborateurs parvinrent à établir que la xylindéine est un dérivé du phénanthrène (51).

La xylindéine est très peu soluble et pour son extraction il est préférable d'utiliser le procédé indiqué encore par Liebermann : 100 gr. de bois coloré en vert (que les mycologues désignent sous le nom précis de « bois vert ») sont broyés et mis à macérer pendant une journée dans un litre de phénol chauffé à 60°; puis on essore à chaud, et on ajoute de l'eau pour provoquer la formation de deux couches. On laisse reposer deux à trois jours; le colorant se dépose en jolis cristaux que l'on recristallise dans l'acide phénique. Rendement : 0,5 à 0,8 gr.

La distillation d'un des dérivés de la xylindéine avec de la poudre de zinc produit du phénanthrène. En outre, d'autres réactions permettent de constater la présence de 2 + 2 groupes OH, de deux liaisons éthyléniques, etc.

(51) Kögl et Tauffenbach. — *A.*, 444-170, 1928; Kögl et Erxleben. — *A.* 483-10, 1935.

V. COLORANTS DÉRIVÉS DE L'ANTHRAQUINONE

Les colorants dérivés de l'anthraquinone ($C_{14}H_8O_2$) se rencontrent assez fréquemment chez les plantes supérieures, soit sous forme libre, soit sous celle de glucosides (52).

Certaines parties des plantes supérieures renfermant des hydroxyanthraquinones sont utilisées comme sédatifs (53) (*Cortex frangulae, Rhizoma rhei, Folia sennae, Cascara sagrada, Aloes*, etc.).

Dès le début du XX^e siècle, la chimie de l'anthraquinone a pris un grand essor en raison de ce fait que les colorants synthétiques dérivés de l'anthraquinone, étant donné leur remarquable solidité, trouvèrent bien vite une large application en teinturerie (54). Un auteur anglais, ARMSTRONG, a pu même écrire que, seuls, les colorants anthraquinoniques sont dignes de porter le nom de colorants techniques.

Néanmoins, dans le domaine de la chimie des dérivés de l'anthraquinone, nos connaissances générales restent à ce jour encore très incomplètes; en effet, le nombre des isomères substitués de l'anthraquinone est fort élevé, ce qui complique les recherches consacrées à cette question, et s'il est relativement facile d'établir la présence et le nombre de CH_3, OH, etc., il est souvent impossible d'établir les positions de ces radicaux dans le noyau de l'anthraquinone.

Ainsi, supposons que nous ayons une anthraquinone substituée dont la formule soit $C_{14}\,H_n\,X_x\,Y_y\,O_2$, par exemple :

$$C_{14}\,H_4\,(CH_3)\,(OH)_2\,(OCH_3)\,O_2$$

D'après la formule élaborée par KAUFMANN (55) le nombre N d'isomères possibles sera présenté par la formule :

$$N = \frac{1}{4}\,\frac{8!}{h!\,x!\,y!} + \frac{3}{4}\cdot\frac{\frac{8!}{2}}{\frac{h}{2}!\,\frac{x}{2}!\,\frac{y}{2}!} = \frac{1}{4}\cdot\frac{5.6\;7.8}{12} + 0 = 210$$

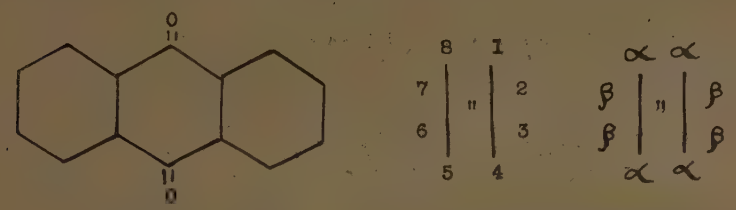
(52) L. ROSENTHALER, in G. KLEIN. — Handb. der Pflanzenanalyse III, 2, p. 989, Berlin, 1932. Anthracenglucoside.

(53) J. HOUBEN. — Fortschritte der Heilstoffchemie, II, p. 264, Leipzig, 1932; Hefter Handb. des Exp. pharm. II (2), p. 1592, Berlin, 1924.

(54) J. HOUBEN, WEYL. — Die Methoden der Org. Chemie, III éd.; III, 688, Leipzig, 1925; J. HOUBEN. — Das Anthracen und die Anthrachinone, Leipzig, 1929.
E. et B. DE BARRY, BARNETT. — Anthracene and Anthraquinone, London, 1921.

(55) *Ber.*, XXXIII, 2131, 1910.

Les positions des substituants dans le noyau de l'anthraquinone peuvent être marqués par des chiffres, ou par des lettres grecques α et β (notons que la position α correspond aussi bien à I qu'à celles 4, 5 ou 8. Les quatre autres positions 2, 3, 6 et 7 correspondent à la dénomination β) :



présentation courante transcription sténotypique

Noyau de l'anthraquinone

Après avoir établi la formule sommaire du colorant anthraquinonique et la présence de diverses fonctions, nous chercherons à comparer ses propriétés avec celles des substances dont la constitution est connue ou qui furent préparées par synthèse.

Les champignons renferment assez fréquemment des dérivés d'anthraquinone, mais nous n'allons parler que des colorants dont la constitution est établie au moins en partie. Dans le tableau suivant sont rassemblées les formules des principaux produits dont la composition sera mentionnée dans notre Mémoire :

Auroglaucine et Flavoglaucine. — Les *Aspergilli* (56) renferment souvent plusieurs colorants à la fois (57). Certains de ces colorants sont des dérivés de la benzo-quinone (fumigatine) : auro- et flavoglaucine; certains sont des dérivés de la β méthyl-anthraquinone; la constitution des autres n'est pas encore précisée (58), (59).

---

(56) Les caractéristiques des divers *Aspergillus* sont réunies dans la monographie de Thom and Church (The Aspergilli, Baltimore, 1926).

(57) L. Mangin écrivait au sujet des colorants de l'*Aspergillus glaucus* :

« En définitive, la culture de l'*Aspergillus glaucus* développa sur le jus de haricots légèrement sucré trois pigments particuliers :

1) Pigment *noir verdâtre*, qui est accumulé dans le milieu de culture;

2) Pigment *jaune orangé*, devenant violet dans le milieu alcalin, soluble dans les acides; c'est le plus important; il est fixé sur le mycélium, soit à l'état de granulations dans le protoplasme, soit en incrustations dans la membrane;

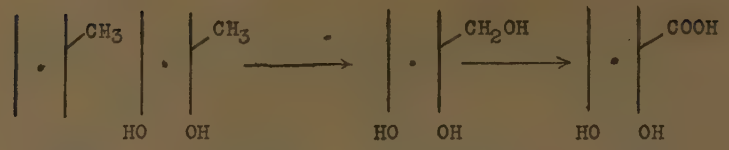
3) Pigment *noir foncé*, adhérent au mycélium et soluble dans l'acide sulfurique.

Si l'on ajoute à ces pigments le pigment *vert* des conidies, et le pigment *jaune* des périthèces, on constatera que l'*Aspergillus glaucus*, dans le cours de sa végétation, forme au moins cinq pigments différents. C'est le premier exemple, croyons-nous, d'une organisation dont l'activité chromogène soit si variée ». (L. Mangin. Qu'est-ce que l'*Aspergillus glaucus?*, *Ann. des Sc. Nat.*, 951, 10, 303, 1909).

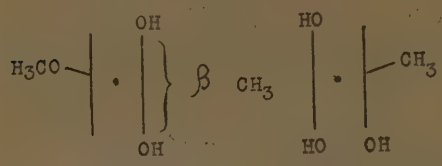
(58) Gould and Raistrick. — *Bioch. J.* 28-1640, 1934.

(59) Les spores de l'*Aspergillus niger* (ou *Sterigmatocystis nigra*) renferment jusqu'à 25 % de leur matière sèche d'un colorant appelé **aspergilline**. Quilico (G.), 63-

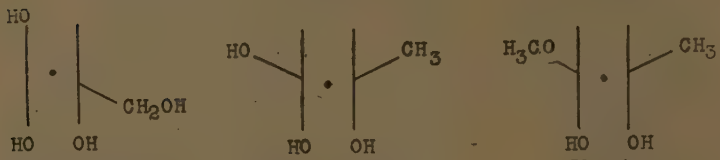
QUELQUES DERIVES DE L'ANTHRAQUINONE



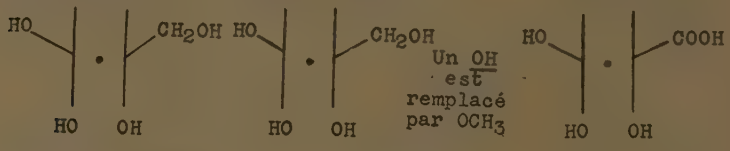
β méthyl anthraquinone — Acide chryso-phanique — Emodine d'aloe — Rhéine



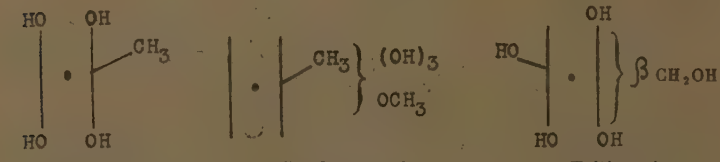
Rubroglaucine — Helminthosporine — Caténarine



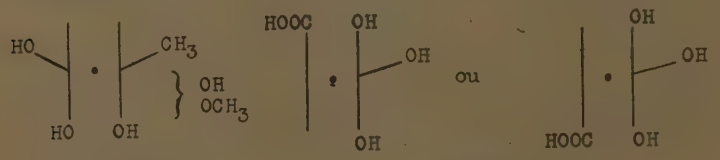
Iso-helminthosporine — Emodine de Frangula — Physcion



ω Hydroxy émodine — Carvioline — Acide émodique



Cynodontine — Erythroglaucine — Tritisporine



Dermocybine — Bolétol

Vers la fin de 1938, Cruickshank, Raistrick et Robinson ont publié une étude consacrée à la flavoglaucine et à l'auroglaucine.

L'auroglaucine fut isolée des *Aspergillus glaucus, ruber, ferrugineus, albidus, novus, mollis, oriolus* (?).

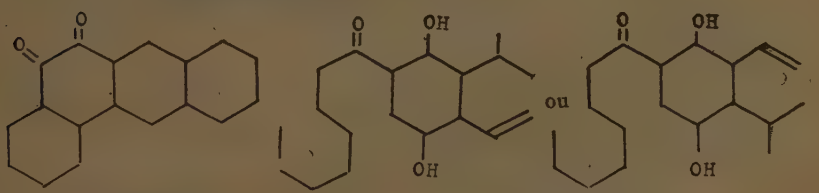
La flavoglaucine fut trouvé chez les *A. glaucus, ruber, novus, oriolus* (?).

La différence entre ces deux colorants se ramène au fait que le radical hexyl (— CH_2 — CH_2 — CH_2 — CH_2 — CH_3 — CH_3) de la flavoglaucine est remplacé chez l'auroglaucine par l'hexa-tri-en-yl (CH = CH — — CH = CH — CH = CH_2). En outre, chacun de ces deux colorants renferme une fonction cétone et deux fonctions hydroxylées.

La flavoglaucine forme des aiguilles jaune citron au p. f. : 105°; l'auroglaucine se présente sous forme d'aiguilles jaune orangé dont le p. f. est 152°.

Le caractère du noyau aromatique fait rapprocher la flavoglaucine et l'auroglaucine de la spinulosine et de la fumigatine (p. 5), colorants de la série de la benzoquinone. Mais d'un point de vue plus général, les formules des flavo- et auroglaucines présentent une ébauche des noyaux de l'anthraquinone et de celle de la phénanthrène-quinone (soit de l'ang-benzanthracène); on peut même trouver une certaine parenté entre ces deux colorants et l'acide théléphorique.

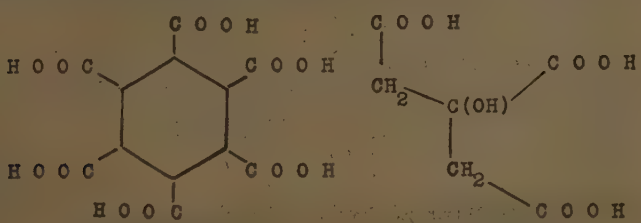
Voici ces diverses formules :



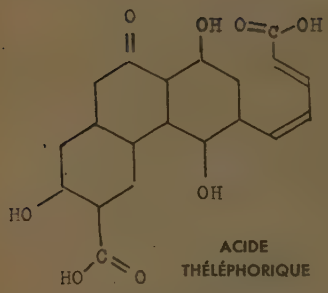
ANG-BENZANTHRACÈNE-QUINONE — FLAVOGLAUCINE

400, 1933, indique que ce colorant renferme le noyau de l'acide mellitique (acide benzène-hexa-carbonique).

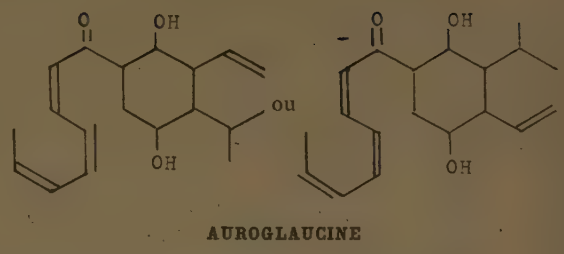
La molécule de l'acide mellitique, partagée, donne l'ossaturé de l'acide citrique (substance que les *Aspergillus* sont capables de produire). Il n'a pas été possible de préciser davantage la structure de l'aspergilline.



AC. MELLITIQUE — AC. CITRIQUE



ACIDE THÉLÉPHORIQUE



AUROGLAUCINE

Les recherches sur les propriétés cancérigènes des dérivés du goudron ont démontré que le noyau de l'ang-benzanthracène est capable de provoquer la croissance et la multiplication (désordonnée) des cellules. C'est un noyau cancérigène. On peut supposer par analogie que la flavoglaucine et l'auroglaucine sont des substances favorisant la croissance des *Aspergilli* et que leur fonction est analogue à celle des auxines, biotine, Vitamine A et autres substances de croissance.

Rubroglaucine. — La nature du troisième colorant de l'*Aspergillus glaucus*, rubroglaucine, fut l'objet de récentes recherches de Raistrick, Robinson et Todd (60); ce colorant est un dérivé du méthyl-anthraquinone; il renferme deux hydroxyls et un groupe méthoxyl (— OCH_3).

Au début, les auteurs anglais ont supposé que la rubroglaucine était un produit pur et que l'on devait l'identifier à un mono-méthoxy-di-hydroxy-méthyl-anthraquinone :

$$C_{14}\,H_4\,(CH_3)\,(OH)_2\,(OCH_3)\,O_2$$

mais ensuite, J. N. Ashley, H. Raistrick et Th. Richards (61), ayant repris la question, et ayant pu obtenir une plus grande quantité de rubroglaucine, sont arrivés à la conclusion que ce composé forme en réalité un mélange de plusieurs produits :

a) érythroglaucine;
b) physcion, substance déjà isolée de l'*Aspergillus glaucus*;
c) divers produits de réduction des substances précédentes.

Erythroglaucine. — Ce colorant fut trouvé chez tout le groupe de l'*Aspergillus glaucus* (*A. glaucus, ferrugineus, ruber, umbrosus, mongolicus, repandus, oriolus, albidus*), ainsi que chez l'*Helminthosporium Cynodontis*.

(60) *Soc.*, 80, 1937.
(61) *Bio. J.*, XXXIII, 1291, 1939.

L'érythroglaucine est un dérivé de la méthyl-anthraquinone qui renferme trois OH et un groupe méthoxy (— OCH_3) :

$$C_{14}\ H_3\ (CH_3)\ (OH)_3\ (OCH_3)\ O_2$$

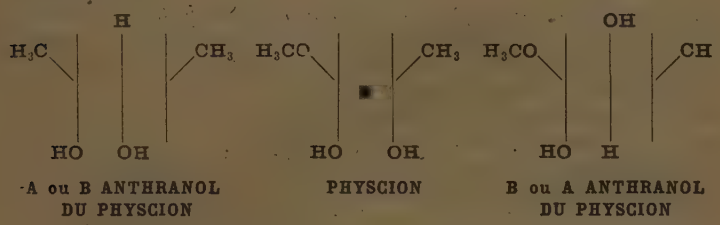
Les positions des groupements oxygénés ne sont pas établies.

Physcion. — L'un des colorants isolés des *Aspergilli* a pour formule : $C_{14}\ H_4\ (OH)_2\ (OCH_3)\ (CH_3)$. C'est la di-hydroxy-méthoxy-méthyl-anthraquinone. Parmi les 30 isomères correspondant à cette formule, il existe quelques substances connues dont la constitution est bien établie; le colorant de l'*Aspergillus* se révèle identique à l'un d'eux, appelé physcion.

Le physcion, déjà isolé des lichens (*Xanthoria* et *Placodium*), fut nommé alors acide lichénique. Sa constitution a été confirmée par synthèse. Le physcion est un dérivé de l'émodine des *Frangula* : c'est son méthyl-éther.

Il n'est donc pas sans intérêt de noter qu'un des colorants des champignons *Aspergilli* est apparenté à la fois à l'émodine des plantes supérieures et à un colorant des lichens.

J. N. Ashley, H. Raistrick et Th. Richards, reprenant l'étude de la rubroglaucine, ont constaté que l'*Aspergillus glaucus* renferme, outre le physcion, les deux anthranols du physcion qui sont les produits de sa réduction :



A ou B ANTHRANOL DU PHYSCION — PHYSCION — B ou A ANTHRANOL DU PHYSCION

Un des anthranols forme des aiguilles incolores ou jaune pâle dont le point de fusion est 260°; les auteurs le nommèrent A — anthranol; son isomère cristallise en aiguilles rose pâle fondant à 181° : c'est le B — anthranol du physcion.

L'oxydation chromique transforme chacun de ces anthranols en physcion; d'autre part, on peut transformer par réduction *in vitro* le physcion en B — anthranol (point de fusion : 181°).

Il est plausible d'admettre que de tels phénomènes d'oxydation et de réduction n'ont pas lieu seulement dans les tubes à essais, mais également dans les cellules du champignon.

Helminthosporines. — Les espèces d'*Helminthosporium* Link, très nombreuses, sont principalement des parasites de Graminées; ils pro-

voquent des maladies qui sont connues sous diverses dénominations : maladie striée, maladie des racines, brunissure des feuilles, etc. (62).

L'*Helminthosporium gramineum* est le parasite qui provoque la maladie striée de l'orge; cultivé sur de la bière-agar ou sur la solution Czapek-Dox (63) avec agar et 5 % de glucose, l'*Helminthosporium gramineum* produit un mycélium fortement développé; sa surface est grise et son revers rouge. Au microscope, on peut voir que le mycélium renferme de petits cristaux en forme d'aiguilles rouge foncé, qui se dissolvent dans la soude diluée en produisant une coloration violette.

Pour extraire le colorant, on essore le mycélium obtenu après six semaines de culture; le produit est séché, broyé et extrait avec du chloroforme dans un appareil de Soxhlet. Rendement : 30 %.

Le produit obtenu est soluble dans l'eau bouillante, dans l'acétone, l'alcool éthylique, l'éther acétique et à chaud dans le chloroforme et l'acide acétique.

D'après Charles Raistrick, Robinson et Todd (64), l'*Helminthosporium gramineum* renferme le mélange de deux colorants : l'un (le moins soluble) est l'isomère de l'émodine (65); les auteurs le nommèrent helminthosporine. C'est le 4, 5, 8 tri-hydroxy-2-méthyl-anthraquinone. Sa constitution fut vérifiée par la synthèse. L'helminthosporine cristallise en aiguilles marron foncé dont le p. f. est 226-227°. Elle se trouve également chez *Helminthosporium cynodontis, H. catenarum, H. tritici-vulgaris.*

Le second produit (le plus soluble) est une tri-hydroxy-β-oxyméthyl-anthraquinone, ou l'isohelminthosporine. Les trois hydroxy-groupes de ce corps occupent les mêmes positions que celles de l'helminthosporine. Par conséquent l'iso-helminthosporine ne peut pas être considérée comme produit d'oxydation de l'helminthosporine; sa formule est 4, 5, 8 tri-hydroxy-3-oxyméthyl-anthraquinone.

Les hydroxy-anthraquinones sont en général des antiseptiques assez puissants (environ deux fois plus forts que l'acide phénique) sans toutefois être caustiques.

Certes, les hydroxy-anthraquinones peuvent également former des systèmes redox (anthraquinone $\underset{O}{\overset{H}{\rightleftharpoons}}$ di-hydroxy-anthracène), mais la

(62) Sorauer. — Handb. der Pflanzenkrankh., III, 2, 666, 1932.

(63) La solution Czapek-Dox renferme par litre : $NaNO_3$ 2 gr.; KH_2PO_4 1 gr.; KCl, 0,5 gr.; $MgSO_4\ 7H_2O$, 0,5 gr.; $FeSO_4\ 7H_2O$, 0,01 gr.

(64) *Bioch. J.*, XXVII, 499, 1933.

(65) C'est un tri-hydroxy-oxy-β-méthyl-anthraquinone : $C_{15}H_4(OH)_3O_2$. Ce corps peut former 140 isomères (voir la formule de Kaufmann, page 30). Cette émodine se trouve dans certaines plantes supérieures (*Frangula, Rheum, Polygonum, Rumex*, etc.). En général, on donne le nom d'émodines aux divers corps, dérivés de l'anthraquinone et renfermant trois fonctions OH; on trouve ces corps dans divers produits sédatifs, soit à l'état libre, soit sous forme de glucosides, méthyl-éther, ou sous forme réduite (Karrer, Org. Chemie, Leipzig, 1941, p. 622).

forte quantité de colorant qui se forme ne peut être expliquée uniquement par les besoins respiratoires des tissus du champignon (66).

Caténarine. — Ce colorant est produit également par plusieurs *Helminthosporium*. Sur le roseau qui pousse à Brooklyn et à Long-Island (*Cinna arundinacea*), DRECHSLER a trouvé une variété d'*Helminthosporium* qui forme des spores en chaîne (*catenae*), d'où le nom de « *H. catenarum* ». Ce champignon, cultivé sur CZAPEK-DOX glucosé renferme 24 % de colorant (rapporté au mycélium desséché).

NISIKADO a décrit par ailleurs l'*Helminthosporium Tritici- vulgaris*, qui provoque au Japon des taches jaunes sur le blé et qu'on cultive sur l'agar CZAPEK-DOX gélosé. Cet *Helminthosporium* produit un mycélium renfermant 5 % de caténarine, et aussi, en faible quantité, l'helminthosporine et la tritisporine.

Un *Helminthosporium* qui parasite le hêtre (*H. velutinum*) et qui fut décrit encore par LINK (1809) produit la caténarine et l'ergostérol (5 % du poids sec du mycélium). Enfin, l'*Helminthosporium Avenae* ne donne que 0,7 % de caténarine et d'ergostérol (67). La caténarine cristallise en plaques rouges, fines; son p. f. est 246°.

Notons que l'oxydation ($Mn_2O + H_2SO_4$) de l'helminthosporine in *vitro* produit le cynodontine.

Cynodontine. — En Italie du Nord, aux Indes, aux Etats-Unis, en France et ailleurs, pousse une herbe fourragère, le *Cynodon Dactylon* ou chiendent. Sur ses feuilles se développe parfois l'*Helminthosporium Cynodontis*. Un autre *Helminthosporium* (*H. Euchlaenae*) (parmi les nombreuses espèces de ce genre) parasite l'*Euchlaena luxurians*, plante de la région du Golfe du Mexique et qui y pousse comme le maïs.

La culture de l'un de ces deux *Helminthosporium* sur le CZAPEK-DOX agar avec 5 % de glucose produit un mycélium grisâtre en surface et brun chocolat à sa base. Desséché et essoré, il donne à l'extraction le colorant Cynodontine dont le p. f. est 260°. C'est la 1, 4, 5, 8 tétrahydroxy-2 méthyl-anthraquinone; il est accompagné de traces d'helminthosporine (68).

Tritisporine. — La tritisporine fut isolé par RAISTRICK, ROBINSON et TODD (69), à partir de l'*Helminthosporium Tritici-vulgaris* Nis.

---

(66) Certains *Helminthosporia* renferment des poly-hydroxy-anthraquinones en fortes quantités; ce sont : *H. gramineum, H. Cynodontis, H. Euchlenae, H. catenarium, H. velutinum, H. Avenae, H. Tritici-vulgaris.*

Les *Helminthosporia* suivants renferment les dérivés de l'anthraquinone en faibles quantités : *H. brizae, H. pedicellatum, H. geniculatum, H. leptochloae, H. teres, H. filicicola, H. torulosum, H. Coicis.*

On n'a pas trouvé de dérivés d'anthraquinones chez *H. Setariae, H. interseminatum, H. anomatum, H. monoceras, H. Sacchari, H. sativum, H. nodulosum, H. Hurae, H. Oryzae, H. turcicum, H. leersii, H. Maydis, H. Panici-miliacei, H. Ravenelii, H. Zizai.*

(67) *Helv. Ch. Acta*, 6, 966, 1923; *Am. Soc.*, 46, 1316, 1924.

(68) RAISTRICK, ROBINSON, TODD. — *Bioch. J.* XXVII, 1170, 1933.

(69) *Bio. J.*, XXVIII, 559, 1938.

Ce colorant cristallise en plaques brunes rougeâtres au reflet bronzé; son p. f. est 260-262°. Il se dissout avec une coloration violet rougeâtre dans l'acide sulfurique, et également dans les solutions de carbonate de sodium qui deviennent rouge-violet.

La formule élmentaire de la tritisporine correspond à C_{15} H_{13} O_7 la tritisporine donne, avec l'anhydride acétique, un penta-acétate, ce qui indique la présence de cinq fonctions OH.

La distillation de la tritisporine avec la poudre du zinc produit le β méthyl-anthracène. Les auteurs anglais qui ont étudié la tritisporine lui attribuent la formule de l'1, 4, 5, 7 tétra-hydroxy-β-hydroxy-méthyl-anthraquinone; le groupe β méthyl peut occuper, soit la position 2, soit la position 3.

Dermocybine et Emodine. — En automne, on peut trouver dans les forêts de conifères un champignon lamellé, dont le chapeau dépasse rarement 7 cm., et qui se montre coloré dans toute sa masse en rouge viande, ce qu'explique son nom : *Dermocybe sanguinea* ou *Cortinarius sanguineus.*

Cet Agaric renferme deux colorants : environ 3 % d'un colorant jaune orangé (émodine) et 0,2 à 0,4 % d'un colorant rouge (dermocybine).

On les sépare de la façon suivante :

6 kg. de champignons sont hachés et séchés au bain-marie (rend. 600 gr.). On broie le produit que l'on extrait à l'alcool. Le résidu est dissout dans l'ammoniaque à 3 %; on filtre la solution rouge, qui, une fois acidulée, laisse déposer les colorants, que l'on essore et lave à l'eau. Pour séparer les colorants, on les reprend par la pyridine. Ensuite on ajoute dix volumes d'eau. L'émodine se dépose en flocons jaune orangé (P. f. : 253-254°). On filtre et la solution violacée acidulée par l'acide chlorhydrique laisse déposer la dermocybine (P. f. : 228-229°). Le produit jaune orangé, distillé avec de la poudre de zinc, fournit le méthyl-anthracène.

D'après diverses réactions (présence de 3 OH) la nature du produit, dès son oxydation, se révéla identique à l'émodine, produit déjà connu et qui fut isolé des *Frangula, Rheum, Cascara.*

La constitution du second colorant, la dermocybine, n'a pu être déterminée complètement. Sa formule est :

$$C_{14}H_2\,(OH)_4\,(O\,CH_3)\;CH_3O_3$$

La distillation avec la poudre de zinc fournit le β méthylanthracène, ce qui permet d'attribuer à CH_3 une des quatre positions β. L'hydrolyse transforme la dermocybine en penta-hydroxy-méthyl-anthraquinone, ce qui confirme que la dermocybine renferme — O CH_3 (qui donne, après la saponification, OH) et non pas le — CH_2 OH (insensible à la saponification).

Quant aux positions des divers groupes, on suppose que 3 OH occu-

pent les mêmes que celles de l'émodine; par contre, les positions de (OCH_3) et du quatrième (OH) ne sont pas déterminées.

Acide émodique, ω hydroxy-émodine, citréo-roséine. — *Penicillium cyclopium*, cultivé sur le milieu RAULIN-THOM, produit un mycélium dont le revers est coloré en orangé très franc. On sépare le mycélium par filtration à travers le coton et on le traite à froid avec la solution de carbonate de sodium; les matières colorantes passent en solution et l'eau devient rouge écarlate; l'addition d'un acide minéral dilué provoque la précipitation des colorants que l'on essore; un de ces colorants, étant un acide plus fort, se dissout dans la solution du bicarbonate de sodium. W. K. ANSLOW, J. BREEN et H. RAISTRICK ont nommé ce produit acide émodique (70). Le point de fusion de l'acide émodique est 363-365°.

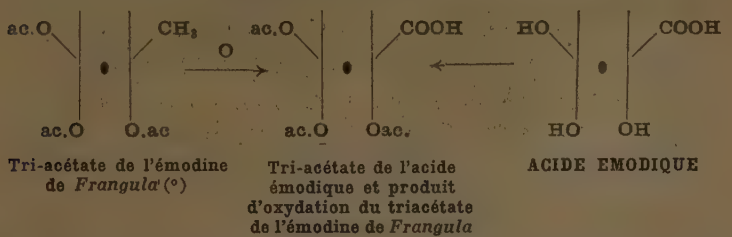
Les réactions suivantes ont permis d'établir la constitution de cet acide :

L'acide émodique soumis à l'action du chlorure d'acétyle donne un dérivé tri-acétylé; il renferme donc trois fonctions OH. Le fait que cet acide se dissout dans le bicarbonate de sodium et peut donner un éther-sel mono-méthylique laisse supposer la présence d'une fonction COOH.

L'émodine de *Frangula* (ou Bourdaine), qui est une tri-hydroxy-méthyl-anthraquinone, peut être transformée en tri-acétate, de la même manière que l'acide émodique; ce tri-acétate soumis à l'oxydation ($Cr\,O_3 + CH_3\,COOH$) donne un produit identique au tri-acétate de l'acide émodique. Par conséquent on doit conclure :

a) que les trois OH doivent occuper chez l'acide émodique les mêmes positions que dans la molécule de l'émodine de *Frangula*;

b) que la position de COOH de l'acide émodique doit correspondre à celle du CH_3 de l'émodine, soit :

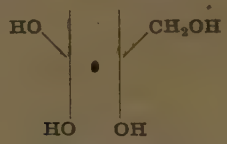


Tri-acétate de l'émodine de *Frangula* (°) — Tri-acétate de l'acide émodique et produit d'oxydation du triacétate de l'émodine de *Frangula* — ACIDE EMODIQUE

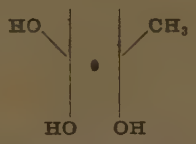
Le deuxième colorant extrait du *Penicillium cyclopium* est insoluble dans le bicarbonate de sodium; mais il se dissout dans le carbonate. Reprécipité et recristallisé, il forme des aiguilles dont le

(70) *Bio. J.*, 1940.
(°) ac = CO. CH_3.

point de fusion est 288°. Les auteurs anglais ont nommé ce colorant hydroxy-émodine, parce que, soumis à la réduction (action du phosphore rouge en milieu acétique), ce colorant donne un corps identique à l'émodine des *Frangula*.



ω HYDROXY-ÉMODINE

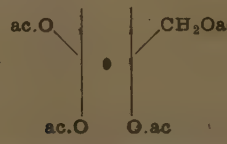


ÉMODINE de *Frangula*

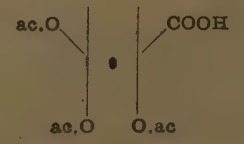
Sous l'action de l'anhydride acétique, l'ω hydroxy-émodine donne un tétra-acétate; sa molécule doit renfermer quatre fonctions OH.

Les trois premiers OH occupent les mêmes positions que celles des hydroxyles de l'émodine de *Frangula*. Reste à savoir comment peut être établie la position du quatrième OH :

Le tétra-acétate de l'ω hydroxy-émodine étant soumis à l'action oxydante de l'acide chromique se transforme en substance identique au tri-acétate de l'acide émodique :



Tétra-acétate de l'ω-hydroxy-émodine



Tri-acétate de l'acide émodique

L'ω hydroxy-émodine est donc un produit d'oxydation intermédiaire entre l'émodine de la bourdaine et l'acide émodique; des relations analogues existent entre trois autres produits dont les formules sont indiquées à la page 32 : acide chrysophanique, émodine d'aloès, rhéine.

Récemment, Th. Posternak et J. P. Jacob ont étudié le colorant du *Penicillium citreoroseum*, la **citréo-roséine** (71). La comparaison ultérieure de la citréo-roséine et de l'ω hydroxy-émodine a démontré que ces deux colorants sont identiques (72).

Pour obtenir la citréo-roséine (alias hydroxy-émodine) on cultive le *Penicillium citreo-roseum* (73) sur la solution Czapek-Dox, additionnée de d-glucose (ou de d-fructose, ou de d-maltose) (74). Le mycélium et

(71) *Helv.*, XXIII, 237, 1940.
(72) *Bio. J.*, XXXIV, 159, 1940.
(73) Thom, *loc. cit.*, Baltimore, 1930, p. 259 et 265.
(74) Le colorant ne se forme pas si le glucose est remplacé par les d-rhamnose, d-galactose, d-xylose, d-ribose.

ses spores acquièrent alors une teinte bleu ciel, tandis que le revers du mycélium se montre jaune. Le colorant étudié par les auteurs suisses présente des aiguilles jaune orangé; elles se dissolvent dans les carbonates alcalins (solution rouge pourpre) et dans l'acide sulfurique concentré qui se colore alors également en rouge pourpre; le point de fusion de la citréo-roséine se situe vers 273-275°, c'est-à-dire qu'il est légèrement inférieur à celui de l'ω hydroxy-émodine des auteurs anglais.

On sait que les chimistes ont en leur possession une méthode simple et élégante pour établir que deux échantillons sont identiques ou non, même dans le cas où ils possèdent le même point de fusion. Cet *experimentum crucus* ne demande pas plus de produit que deux têtes d'épingles : on mélange les deux échantillons à comparer et l'on détermine le point de fusion du mélange; s'il a baissé fortement (d'une vingtaine de degrés), on doit conclure que les deux échantillons ne sont pas identiques; mais si le point de fusion du mélange ne diffère pas sensiblement de celui des produits purs, on doit conclure que les deux échantillons correspondent à un seul produit chimique.

La comparaison de la citréo-roséine et de l'ω hydroxy-émodine faite de cette manière a confirmé que ces deux colorants sont vraiment identiques.

Voici quelques réactions de la citréo-roséine; il est facile de voir qu'elles s'accordent toutes avec la formule de l'ω hydroxy-émodine :

La citréo-roséine, distillée avec la poudre de zinc, produit le β méthyle-anthracène; ainsi se trouve établi son ossature carbonée :

Le colorant donne un dérivé tétra-acétylé il possède donc quatre fonctions OH. D'autre part, c'est une quinone, car, après réduction, il donne un dérivé hexa-acétylé (comparez p. 14).

Th. Posternak et J. P. Jacob attribuent aux trois fonctions OH les mêmes positions que dans la molécule de l'émodine de *Frangula* : les propriétés de cette dernière rappellent beaucoup la citréo-roséine.

Reste le quatrième OH.

Les auteurs ont noté que leur colorant ne doit pas avoir deux fonctions OH en position vicinale (comme elles se trouvent chez l'alizarine) (75). Restait à supposer que le quatrième OH est fixé sur le C latéral qui occupe une des trois positions restées libres. Toutes ces observations sont en parfait accord, comme on le voit, avec la formule qui fut proposée pour l'hydroxy-anthraquinone. Donc, l'un des colorants du *Penicillium cyclopium* (l'hydroxy-anthraquinone) et le colorant du *Penicillium citreo-roseum* (citréo-roséine) sont identiques.

Carviolacine et carvioline. — Hind vient d'isoler deux colorants du *Penicillium carmino-violaceum*, qu'il nomme *carviolacine* et *carvioline*.

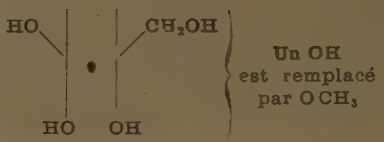
(75) Les hydroxy-anthraquinones, dérivés de l'alizarine, sont capables de monter sur le coton mordancé, tandis que la citréo-roséine est dépourvue de cette qualité.

La carviolacine est une di-oxy-méthoxy-β-méthyl-anthraquinone. La position des radicaux n'est pas encore déterminée.

La carvioline est également un dérivé de la β méthyl-anthraquinone; il renferme trois groupes O H (HIND a réussi à préparer le triacétate de la carvioline ainsi que son tri-méthyl éther).

Dans son second mémoire, HIND a établi que la carvioline est un dérivé de l'ω hydroxy-émodine dont un groupe OH est remplacé par O CH_3. Une telle méthylation peut être faite en traitant l'ω hydroxy-émodine avec le sulfate de méthyle $(CH_3)_2$ S O_4 en présence de carbonate de sodium. Il se forme alors le dérivé mono-méthylé de l'ω hydroxy-émodine.

Le CH_3 se fixe dans la même position que celle qu'il occupe chez la carvioline. HIND suppose que la méthylation porte sur un des OH en position 4,5 ou ω (75 *bis*).



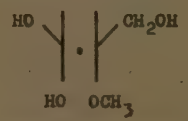
CARVIOLINE

Roseo-purpurine. — *Penicillium roseo-purpureum* Dierckx cultivé sur le milieu Czapek-Dox produit un colorant qui diffuse en partie dans le milieu nutritif.

Pour obtenir ce colorant, on traite le mycélium d'une part, et les eaux-mères d'autre part, avec l'alcool isopropylique qui permet d'extraire le colorant; on le purifie par dissolution dans le carbonate de sodium dilué, on précipite par H Cl et enfin on le transforme en dérivé acétylé que l'on recristallise et saponifie.

Le colorant obtenu cristallise en aiguilles jaunes, qui se dissolvent avec une coloration rouge-brun dans les carbonates alcalins, et qui donne un ton rouge-pourpre dans l'alcali caustique.

Th. POSTERNAK (75 *ter*) attribue à la roseo-purpurine la formule suivante :



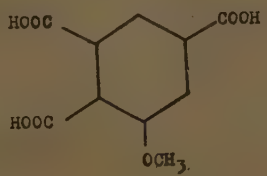
ROSEO-PURPURINE

(75 *bis*) *Bioch. J.*, XXXIV, 67, 577, 1940.
(75 *ter*) *Helv. Ch. Acta*, XXIII, 1046, 1941.

En effet, la distillation de la roseo-purpurine avec la poudre de Zn produit le β méthyl-anthracène, donc le colorant doit être un dérivé de la β méthyl-anthraquinone. L'acétylation donne un dérivé tri-acétylé : donc le colorant doit renfermer trois fonctions OH libres.

La méthylation donne un dérivé tri-méthylé de la roseo-purpurine qui s'est révélé identique à la tétra-méthyl-citréo-roséine (ou hydroxy-émodine, p. 39) ; donc la roseo-purpurine est une citréo-roséine monométhylée.

La position du O. CH_3 fut établie d'après les résultats de l'oxydation : la roséo-purpurine oxydée par le permanganate en milieu alcalin, puis en milieu acide, produit l'acide 4 méthoxy-benzène-2, 5, 6, tri-carbonique; ce fait permet d'établir quelle est la position du $O.CH_3$ dans le noyau du colorant.



Bolétol. — Quand on brise certains Bolets on voit leurs tissus exposés au contact de l'air prendre rapidement une coloration fugace d'un beau bleu, qui disparaît au bout de quelques minutes. En France, on désigne souvent ces champignons sous le nom de faux-cèpes, et sans doute est-ce à cause de leur changement de couleur qu'on les considère, à tort, comme vénéneux (76). Cette coloration a attiré l'attention de nombreux chimistes (77). En 1859, SCHÖNBEIN, dans une lettre à FARADAY, supposait qu'il s'agissait d'une résine.

G. BERTRAND, qui consacra à ce colorant une série de mémoires, élabora le procédé de préparation à l'état pur du colorant qu'il dénomma bolétol (78).

C'était à l'époque où Gabriel BERTRAND, à la suite de ses recherches sur la laccase (ferment découvert par IOSHIDA dans la sève de *Rhus vernicifera*) aborda le phénomène général de l'oxydation lente et de

---

(76) G. BERTRAND, *C.-R.*, 133, 1233, 1901.

(77) Cette croyance populaire est loin d'être un critérium sûr; en effet, on connaît de nombreux Bolets ou Cèpes dont la chair devient bleue ou verte quand on brise le chapeau, quoique certains d'entre eux soient d'excellents aliments, comme le Bolet bai brun (*Boletus badius*), ou l'indigotier (*B. cyanescens*). La chair de l'Amanite rougeâtre comme celle du Bolet rude rougit, et ces deux espèces sont cependant comestibles. Les Lactaires à lait rouge : *deliciosus* et *sanguifluus*, ont une chair qui verdit, et cependant ils sont vendus sur les marchés, parfois même abondamment.

La plupart des auteurs modernes, notamment MAUBLANC, DUJARRIC DE LA RIVIÈRE et R. HEIM estiment que parmi les Bolets d'Europe, le Bolet Satan, indigeste, est le seul cèpe pouvant causer quelques méfaits intestinaux.

(78) *C.-R.*, 134, 124, 1902.

l'action des oxydases. BERTRAND nota que certains Bolets ne bleuissent pas par suite du manque d'oxydase, mais que l'addition de jus de pomme de terre provoque leur bleuissement. Ce fut le point de départ de travaux fondamentaux.

Préparation du Bolétol. — Le Bolétol peut être extrait notamment des *Boletus cyanescens, luridus, Satanas, badius, pachypus* (79). Les champignons broyés sont plongés dans l'alcool à 95° bouillant (destruction de l'oxydase). On filtre et on essore la pulpe. La solution est traitée par l'acétate de plomb neutre, puis avec l'acétate basique. On précipite le plomb par HCl et l'on extrait le colorant à l'éther.

Le sirop qui reste après évaporation de l'éther est traité avec un peu d'eau. On extrait de nouveau à l'éther; on traite au charbon activé; on filtre et on précipite avec de l'éther de pétrole. Le colorant est recristallisé dans l'éther sulfurique; il se présente sous forme de cristaux d'un rouge orangé vif. 20 kg. de *Boletus Satanas* donnent 1 gr. de bolétol. P. f. : 275-280° (avec la décomp.).

G. BERTRAND a établi que le bolétol doit renfermer des fonctions phénoliques et un carboxyle. Récemment, KÖGL et DEYS (80) ont repris la suite des travaux de G. BERTRAND; ils attribuèrent au bolétol une des deux formules sans préférence pour l'une ou pour l'autre :

1° En effet, le bolétol donne avec l'anhydride acétique un dérivé triacétylé (donc, il renferme 3 groupes OH);

2° le bolétol, réduit avec le zinc ac. acétique et ensuite acétylé, donne une substance incolore pentacétylée (3 + 2 groupes OH); sa formule renferme le noyau quinonique qui, après la réduction, donne les deux OH supplémentaires (81);

3° La distillation du colorant avec la chaux sodée (enlèvement du carboxyle) (82) donne une tri-hydroxy-anthraquinone (ce corps peut donner 14 isomères dont 10 sont connus) : le produit passé dans le distillat est identique à la purpurine (1, 2, 4 tri-hydroxy-anthraquinone).

Ainsi, la position des trois groupes (OH) fut établie d'une manière indiscutable.

La synthèse du tri-acétyl-bolétol à partir de l'anhydride hémimellitique et du triacétyl 1, 2, 4 hydroxy-benzène conduit à deux isomères.

Un de ces deux corps se révéla identique au tri-acétyl bolétol, mais il ne fut pas possible d'établir celle des deux formules correspondant à ce corps.

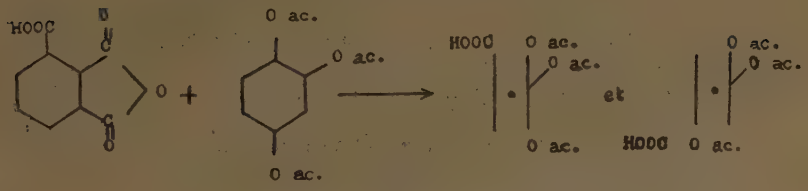
---

(79) BOHM isola de l'hyménium du *Boletus luridus* un produit qui fut nommé : acide luridique. Son point de fusion était assez imprécis : 150-170°. Ce n'était donc pas un produit pur. La supposition la plus simple est de considérer l'acide luridique comme un mélange de bolétol et de produits de sa transformation.

(80) *Ann.*, 515, 14 et 23, 1935.

(81) Le schéma de la réaction est le suivant : $R - COOH \; Na_2O \longrightarrow R - H + CO_3Na_2$.

(82) *Bioch. Z.*, 258, 76, 1933.



Synthèse du tri-acétyl-bolétol

Par conséquent, tout en étant certain que le bolétol renferme le carboxyle en position α, il n'est pas possible de faire la discrimination et d'établir si le carboxyle occupe la position 5 ou 8.

Conformément aux explications données par M. G. Bertrand (83), le bolétol est oxydé par l'oxygène de l'air en présence d'une oxydase; il se forme le boletoquinone (anthra-diquinone) qui donne avec les ions métalliques du suc du champignon une magnifique coloration bleue. Le virage passe par le vert qui est produit par la combinaison du jaune primitif et du bleu. En l'absence des ions métalliques, le ton bleu est très faible (84).

(83) G. Bertrand, *C.-R.* : 118, 1215, 1894; 120, 266, 1895; 122, 1215, 1896; 123, 463, 1896; 133, 1233, 1901; 134, 124, 1902; 144, 1285, 1444, 1907; *Ann. Ch. Ph.*, (7), 12, 115, 1897; *Bull.* : 3, 15, 791, 218, 1896; 3, 27, 454, 1902; 411, 335, 1908; *Conf.* (1896), 193, 1903.

(84) Wehmer. — *Beitr. zur Kenntnisse der Pilze*, I, p. 1, 92, 1893.

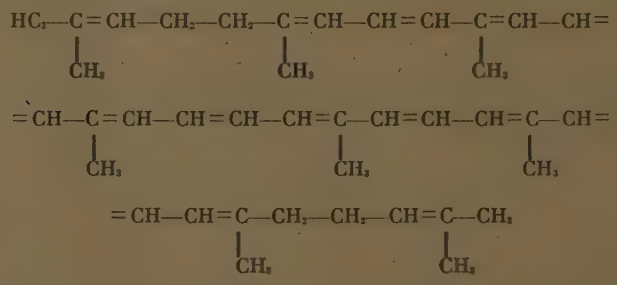
VI. – COLORANTS POLYÈNIQUES

Les colorants polyéniques (85) sont des substances dont la coloration peut être attribuée à la présence dans leur molécule de plusieurs doubles liaisons aliphatiques.

La présence de plusieurs doubles liaisons renforce la coloration ainsi qu'il apparaît sur les exemples suivants :

Ph—CH=CH—Ph	incolore	Di-phényl-éthène
Ph—CH=CH—CH=CH—Ph	jaunâtre	DP-butadiène
Ph—CH=CH—CH=CH—CH=CH—Ph	jaune verdâtre	DP-hexatriène
Ph—CH=CH—CH=CH—CH=CH—CH=CH—Ph	jaune chrome	DP-octatétraène
Ph—CH=CH—CH=CH—CH=CH—CH=CH—CH=CH—Ph	orangé	DP-décapentaène
Ph—CH=CH—CH=CH—CH=CH—CH=CH—CH=CH—CH=CH—Ph	brun orangé	DP-dodécacahexaène
Ph—CH=CH—CH=CH—CH=CH—CH=CH—CH=CH—CH=CH—CH=CH—CH=CH—Ph	rouge cuivre	DP-hexadécaoctaène

et, pour clore cette série des corps polyèniques, voici la formule d'un colorant naturel (85 *bis*) :



(85) Le suffixe *ène* indique, d'après la nomenclature de Genève, la présence d'une double liaison. Ainsi : *poly-ène* = substance à plusieurs doubles liaisons.

(85 *bis*) Une nouvelle transcription de cette formule se trouve indiquée à la page 52.

c'est l'octa-méthyl-2, 6, 10, 14,... duokaitriaconta-tridécaène-2, 6, 8, 10, 12,... ou, plus simplement, lycopène.

Les hydrocarbures ne peuvent pas être considérés comme de véritables colorants, car il leur manque la présence des groupes auxochromes (p. 7) qui assurent la fixation de la molécule colorée sur le support; mais leurs dérivés oxygénés (xanthophylle, zeaxanthine, violoxanthine, etc.), eux, sont de véritables colorants.

Les premiers hydrocarbures colorés furent trouvés chez les plantes. En 1831, WACKENRODER indiqua que dans les carottes se rencontre un colorant qui cristallise en tablettes rouge rubis; puis ZEISE établit que ce corps coloré est un hydrocarbure auquel il attribua la formule C_5H_8. Ce n'est qu'en 1907 que WILLSTÄTTER donna la formule exacte de cette substance, ou carotène : $C_{40}H_{56}$.

En 1928 enfin, fut établie la nature polyènique des carotènes et en 1930 KARRER indiqua leur structure (86).

Les carotènes accompagnent toujours la chlorophylle et par conséquent se rencontrent dans les parties vertes de la plante. On extrait de 100 kg. de feuilles d'ortie ou de peuplier jusqu'à 10-15 gr. de carotènes; les raves de la carotte en donnent dix fois moins. Les carotènes ainsi obtenus forment un mélange où prédomine l'isomère β (90 %), puis vient le carotène α (10 %), et ensuite le carotène γ (0,1 %) (86 *bis*).

Les fruits de la tomate renferment très peu de carotène mais ils contiennent un autre caroténoïde, le lycopène (87).

Lycopène. — En 1873, HARSTEN trouve dans les fruits du *Tamus communis* des cristaux rouges (88). En 1875, MILLARDET décrit le corps coloré qu'il rencontre dans les fruits des tomates, et qu'il nomme solano-rubine (89). SCHINCK prouve que ce corps est différent du carotène et le nomme lycopène.

Le lycopène se trouve chez *Bryonia dioica, Calendula officinalis, Citrus grandis, Citrus decumans, Convallaria majalis, Diospyros kaki, Cucumis citrullis* (melon d'eau), *Dimorphotheca aurantiaca, Lycopersicum esculentum, Prunus armeniaca, Rosa canina, Solanum dulcamara.* Il est à remarquer que toutes ces plantes renferment également les carotènes.

A partir de 100 gr. de tomates, on obtient 7,85 mgr. de lycopène.

---

(86) L. ZECHMEISTER. — Karotinoiden hoheren Pflanzen (Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse, III, p. 1.239, Berlin, Wien, 1932), et Carotinoide, Berlin, 1934.

(86 *bis*) WINTERSTEIN et FUNK. — Vitaminen (Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse, IV (2), 1041, Berlin, Wien, 1933).

J. SIVADJIAN. — Vitamines et hormones, Paris, 1937.

SEITZ. — Darstellung von Vitaminpreparaten, Leipzig, 1939.

GSTINER. — Chemische Vitaminbestimmungmethoden, Stuggart, 1939; Ergebnisse für Enzymforschung (Vol. I-VIII), Leipzig, 1932-39, ainsi que : Ergebnisse für Vitamin und Hormonforschung (Vol. I-II) (Leipzig, 1938-39) qui renferme une série de monographies consacrées aux diverses Vitamines.

(87) Les caroténoïdes sont des colorants polyéniques, extraits des plantes et solubles dans les lipides et leurs solvants.

(88) *C. R.*, 76, 385, 1873.

(89) *Bull. Soc. Sc. Nancy*, 2e série, 1, 21, 1875. D'après BEILST : Handb. der org. Chemie, Vol. XXX, Karotinoiden, Berlin, 1938.

On divise tous ces colorants polyéniques en trois groupes : *hydrocarbures, dérivés oxygénés,* et, en particulier, les *éthers-sels des acides gras;*

	Hydrocarbures	Dérivés oxygénés	Ethers sels des acides gras
Substances renfermant 40 C.	Carotène et lycopène $C_{40}H_{56}$	xanthophylle, lutéine, zeaxanthine, violaxanthine	physaliène
Substances renfermant moins de 40 C.		crocétine brucine	

Les hydrocarbures (carotène et lycopène) se dissolvent mieux dans l'éther de pétrole que dans l'alcool, tandis que les dérivés oxygénés sont plus facilement solubles dans l'alcool.

Les caroténoïdes présentent un très grand intérêt physiologique, étant donné leur parenté avec la substance connue sous le nom de Vitamine A.

Stenbock (89 *bis*) avait établi qu'il existe un parallélisme certain entre la teneur en caroténoïdes et l'activité vitaminique; les formules chimiques établies ensuite ont pleinement confirmé cette affirmation.

D'autre part, la vitamine A ayant la même ossature que le phytol (90), la présence des caroténoïdes chez les champignons indique une raison de parenté supplémentaire — toutes proportions gardées — entre les champignons et les plantes vertes.

Pour faciliter l'exposé suivant nous donnerons tout d'abord quelques renseignements généraux.

Thiele a indiqué que dans le cas des doubles liaisons conjuguées, il se produit une répartition d'affinités entre les quatre C en question; par exemple la chaîne du butadiène :

$$-CH = CH - CH = CH -$$

se présente comme :

$$-CH = CH - CH = CH -$$
$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

(89 *bis*) *J. Biol.* Ch. XLII, 131, 1920.

(90) Le phytol est l'alcool qui se trouve dans la chlorophylle; le phytol joue très probablement un rôle dans la photosynthèse; il entre dans la composition des Vitamines E et K.

répartition où toutes les liaisons entre les carbones offrent la même stabilité puisque les valences partielles des carbones intérieurs se bloquent mutuellement.

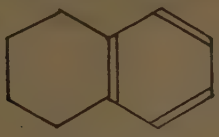
THIELE expliqua la stabilité du noyau benzénique en modifiant, de la manière suivante, la formule de KÉKULÉ :

Formule de KÉKULÉ

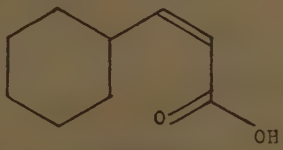
Formule de THIELE

A. WERNER a généralisé l'idée de THIELE en supposant que les affinités de chaque atome correspondent à des lignes de force, d'attraction, qui rayonnent dans toutes les directions (91).

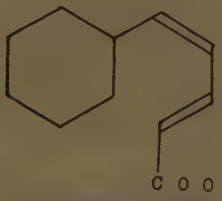
En admettant ces deux hypothèses, on comprend que la structure très stable du noyau du naphtalène se reflète dans une série de substances à cycle non fermé (noyau crypto-naphtalénique).



NAPHTALÈNE



AC. CINNAMIQUE

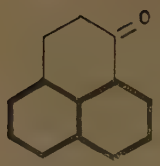


AC. CINNAMAL-ACÉTIQUE

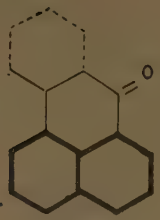
Précédemment, p. 33-34, les groupements crypto-benz-anthraquinoniques ont été indiqués.

Les caroténoïdes et leurs dérivés se rapprochent, par leur statique, de la pyrène-cétone (92) et de la benzanthrone ainsi que de leurs dérivés naphtindénone et violanthrone (93).

(91) F. HENRICH. — Les théories de la chimie organique, Paris, 1925.
(92) RICHTER. — Auschutz Org. Ch., II, 2, p. 691.
(93) J. HOUBEN. — Anthracene und anthrachinone, p. 772.



(BENZ-NAPHTONE) PYRÈNE-CÉTONE



BENZANTHRONE

La benzanthrone se condense assez facilement en formant la violanthrone, colorant violet très stable, découvert et décrit par Billy et R. Scholl.

BENZANTHRONE

DIBENZANTHRONYL
(produit intermédiaire)

VIOLANTHRONE
(colorant violet)

Nous ne connaissons pas les conditions qui déterminent la stabilité des atomes dans les molécules, car la mécanique intramoléculaire échappe à nos méthodes d'analyse; mais il est possible, en raisonnant par analogie, de déterminer la configuration probable et la stabilité d'une molécule à l'aide d'un graphostatique comparatif, et alors, une fois de plus, la pointe de notre crayon sera plus perçante que notre esprit.

En supposant que la pyrène-cétone subisse la même condensation

que la benzanthrone, nous arrivons au corps (93 *bis*) dont la configuration présente le schéma type pour les caroténoïdes.

Les tableaux suivants donnent les formules de la pyrène-cétone (benz-naphtone), de ses polymères, des trois carotènes et du lycopène (pages 51-52) :

PYRÈNE-CÉTONE
(benz-naphtone)

NAPHTINDÉNONE

Ces derniers offrent une série de cycles non bouclés; ce fait peut expliquer la grande activité des caroténoïdes en comparaison avec les corps aromatiques correspondants; Pictet a remarqué jadis que la fermeture des cycles correspond à la stabilisation et à l'inertie chimique des molécules.

Le carotène β se trouve toujours en quantité beaucoup plus forte que les autres isomères; l'isomère γ pourrait être le produit intermédiaire de la transformation du lycopène en carotène.

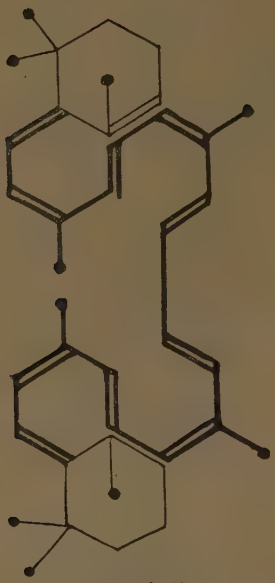
Dans l'organisme animal, le carotène β se trouve scindé en deux molécules de la Vitamine A (94); tandis que le carotène α et le carotène γ ne donnent chaque fois qu'une seule molécule de la Vitamine, car les carotènes α et γ ne renferment qu'un seul cycle qui correspond à celui de la Vitamine A (formule page 52).

Le lycopène ne produit point le carotène α; mais le lycopène et le carotène γ doivent avoir un certain rapport avec le phytol.

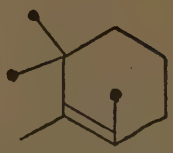
La Vitamine A est un colorant. A l'état pur, elle fut préparée à partir de l'huile de foie de maquereau (*Stereolepsis ishmai*); recristallisée dans l'alcool méthylique, elle forme d'admirables aiguilles jaunes (94 *ter*).

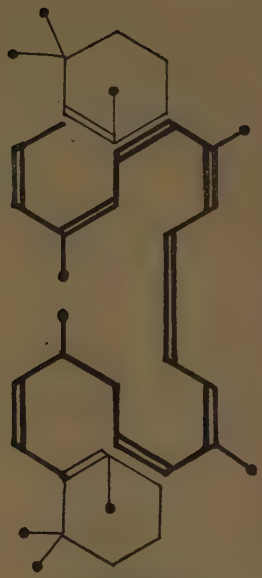
Sabino Hara (94 *ter*) a indiqué la présence de la Vitamine A chez les *Cantharellus cibarius, Boletus edulis, Armillariella mellea* et *Hyd-*

(93 *bis*) *D. R. P.*, 283-066, Frdl., XII, 497, 1917.
(94) Hydrolyse par addition de 2 H_2O.
(94 *bis*) Holmes et Corbet, *Am. Soc.*, LIX, 2.042, 1917.
(94 *ter*) *Bioch. Z.*, 142, 79, 1923, Tokio.

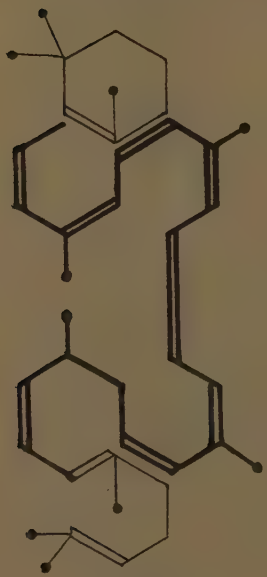


CAROTÈNE α

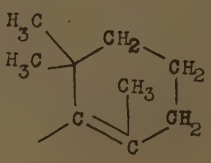


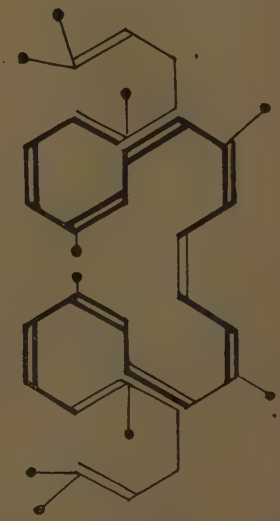


CAROTÈNE β



CAROTÈNE γ



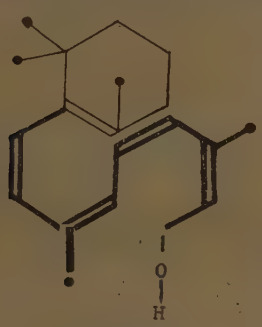


LYCOPÈNE

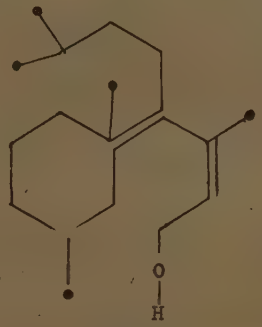
num (Sarcodon) *repandum*. Ces renseignements doivent être rapportés à la présence des carotènes (= provitamine A), puisque, à l'époque, la vitamine A était confondue avec ses provitamines.

On a trouvé la Vitamine A chez le *Cantharellus cibarius* et très peu, ou pas de Vitamine A chez *Boletus badius, Boletus edulis* et *Psalliota campestris* (94 *q.*).

Il est très probable que dans l'organisme végétal, le lycopène se trouve hydrogéné (réduit), puis scindé en deux molécules de phytol; le carotène γ ne donnerait qu'une seule molécule de phytol; comme dans le cas de la formation de la vitamine A, c'est la liaison du centre qui se trouve rompue par l'hydrolyse.



VITAMINE A



PHYTOL

Le phytol doit se trouver en relation génétique avec les caroténoïdes et la Vitamine A; il possède la même configuration des atomes de Carbone, mais toutes les doubles liaisons (excepté une) ont disparu. Il est permis de penser que le phytol et — probablement — la Vitamine A se combinent assez facilement avec nombre de molécules pour former de nouveaux facteurs physiologiques.

Le tocophérol (Vitamine E, facteur de fécondité) se présente comme un produit de condensation du phytol et de la tri (ou di) méthyl-hydroquinone. Karrer et ses collaborateurs ont établi la formule du tocophérol et ont préparé ce produit par voie de synthèse (95).

Tout récemment, Almquist et Klor ont communiqué que la Vitamine K (phylloquinone, facteur antihémorragique) correspond au produit de condensation du phytol avec la 2-méthyl-1-4-naphtoquinone (96).

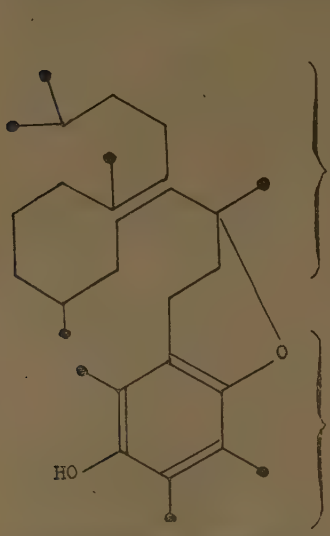
La Vitamine K_1 a été trouvée dans les choux, les épinards, la tomate, la luzerne ainsi que dans le foie de porc.

(94 *q.*) *D. Med. Woch.*, LVII, 349, 1931.

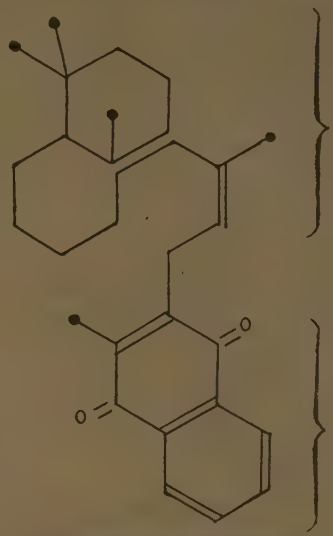
(95) *Helv. Chim. Acta*, XXI, 309, 520, 1938; *ibid.*, XXII, 260, 1939; Walter John, *Z. ang. Ch.*, LII, 413, 1939.

(96) *J. Biol. Ch.* CXXX, 787, 1939; Dam, Glavind Enzymologia, IX, 215, 1940; Walter John, *Z. ang. Ch.*, LIV, 209, 1941; Weidel, *Naturw.*, 137, 1940.

Il est aisé de voir que le tocophérol et la phylloquinone possèdent des molécules moins symétriques que celles des carotènes; ici, la deuxième partie de la configuration caroténique se trouve remplacée, soit par le noyau benzènique, soit par celui du naphtoquinone.



TOCOPHÉROL (vitamine E)



PHYLLOQUINONE (vitamine K)

Terminons ces renseignements généraux en rappelant que le phytol se trouve chez les plantes vertes sous forme d'éther-sel avec la chlorophylle.

Les caroténoïdes sont assez répandus chez les champignons: leur présence a été notée chez les Urédinées (*Gymnosporangium juniperinum, Melampsora Salicis-Capreae, Puccinia coronata, Triphragmium Ulmariae, Coleosporium Senecionis*), Pezizes (*Dasyscypha bicolor, Ciliara scutellata, Peziza aurantia, Spathularia flavida, Leotia lubrica*), les Tremelles (*Calocera viscosa, Dacryomyces stellatus, Tremella mesenterica*), les Pyrénomycètes (*Polystigma rubrum, Nectria cinnabarina*), les Phycomycètes (*Pilobolus Kleinii, Phycomyces Blakesleeanus*), les Sporobolomycètes (*Sporobolomyces roseus, salmonicolor*), les Myxomycètes (*Stemonitis ferruginea, Lycogala epidendron*).

Plus récemment, N. A. Bezssonoff (97) a noté la présence d'un caroténoïde chez *Fusarium Orobanchus* et Charman (98) a décelé au spectroscope la présence des caroténoïdes et d'autres colorants chez les *Torula*.

(97) *C. R.*, 159, 448, 1914.
(98) *Ch. Abstr.*, XXX, 1448, 1937.

Les *Torula* se trouvent sur les fruits et sur de nombreuses plantes, notamment en décomposition ou soumises aux traitements techniques (fabrication des picles ou de la choucroute). Ils sont capables de se fixer sur les substances organiques les plus variées; les « levures » que l'on observe pendant la fermentation du tabac ou des feuilles du thé appartiennent probablement aux *Torula*.

La couleur de ces champignons peut être rouge pâle, rose, rouge jaunâtre, vermillon, etc. (99). A. Guilliermond a décrit un *Torula nigra* (100).

Lederer a trouvé que le *Torula rubra* renferme quatre caroténoïdes : β carotène, $\tilde{\alpha}$ torulène (colorant nouveau), un colorant très instable dont la nature n'a pas pu être défini, un colorant qui d'après son spectre et sa composition élémentaire (C_2 H_{32} O_3) se rapproche de l'astacène, colorant des crustacés (*Astacus fluvialis* ou écrevisse) (101).

Willstaedt vient d'établir la présence des caroténoïdes chez les *Cantharellus* (102). Selon lui, ce serait le carotène β qui prédominerait; ainsi, les rapports quantitatifs entre les isomères chez les Champignons sont les mêmes que ceux qui existent dans les carotènes des plantes supérieures).

Le *Cantharellus cibarius* renferme 4 γ de carotène β, 0,15 du carotène α, 0,1 du carotène γ, et très peu de lycopène. Par contre, les *Cantharellus lutescens* et *infundibuliformis* renferment des quantités appréciables de lycopène.

Buning vient d'établir que c'est le carotène qui se trouve chez *Pilobolus Kleinii* et *Phycomyces Blakesleeanus* (103).

La séparation des caroténoïdes se fait par la méthode chromatographique de Tswett.

L'extrait coloré est porté au sec et traité à l'alcoolate de potassium (les caroténoïdes résistent à ce traitement), puis on extrait les colorants par l'éther de pétrole; la solution est filtrée à travers une colonne d'alumine ou de chaux; les diverses matières colorantes sont retenues plus ou moins rapidement et, de ce fait, elles se trouvent réparties à différentes profondeurs dans la colonne. Le premier retenu est le lycopène (couche rouge foncé), ensuite se trouve le carotène γ (rouge orangé), puis le carotène β (orangé), et c'est le carotène α qui descend le plus profondément (couche jaune orangé).

Il est fort probable que les caroténoïdes se trouvent dans un très grand nombre de champignons, où ils doivent jouer un rôle encore mal défini.

Chez les plantes vertes, les caroténoïdes se montrent en rapport constant avec la chlorophylle; mais déjà Willstätter et Stoll ont

(99) Lafar. — *Techn. Mycology*, Londres, 1911.
(100) Recherches cytol. sur les levures, Lyon, 1902.
(101) Lederer. — *C. R.*, 197, 1694, 1933; *Bull. Ch. Biol.*, XVIII, 96, 1936; Thèse, Paris, 1936.
(102) *Svensk. Kem. Tid.*, 49, 318, 1937, d'après *Chem. Abstr.*, XXXII, 2.090, 1939.
(103) *Planta*, XXVII, 148, 1938.

noté que le rôle des caroténoïdes dans les processus d'assimilation doit être indirect, si toutefois il existe.

Schoenfeld suppose que les caroténoïdes jouent le rôle d'accélérateur d'hydrogénation (104).

Joyet-Lavergne estime que les caroténoïdes et la Vitamine A entrent dans la composition des plasmas et plus précisément des chondriosomes; leur rôle consisterait à régler les phénomènes d'oxydoréduction; conformément aux théories de Joyet-Lavergne, l'intensité de ces phénomènes et (par déduction) la présence des caroténoïdes, doivent déterminer la croissance et le sexe des cellules et des organismes (105).

Buning suppose (105 *bis*) que les caroténoïdes jouent un rôle dans le phototropisme; le fait que les caroténoïdes ont été trouvés dans la rétine de l'œil (106) paraît indiquer qu'ils participent aux réactions photo-chimiques; chez les plantes, d'après Buning, les caroténoïdes agiraient comme activateurs-sensibilisateurs des auxines (auxines = hormones de croissance des plantes) (106 *bis*) (106 *ter*).

---

(104) *Bio. Z.*, 233, 243, 1931.

(105) Roger et Binet. — Traité de physiologie normale et pathologique, tome XII, Oxydo-réduction, Vitamines, Paris, 1940.
Joyet-Lavergne. — Physico-chimie de la sexualité, Paris, 1932. *Id.*, Berlin, 1931.

(105 *bis*) *Planta*, XXVII, 148, 583, 1938.

(106) Brunner. — *Baroni Klenai Z. Physiol. Ch.*, 236-257, 1935.

(106 *bis*) Institut Intern. de coop. intellectuelle. Phytohormones. Réunion du 1-2 octobre 1937, Paris, 1938. Institut Solvay. VI Conseil : Vitamines et Hormones, Paris, 1937. Voir page 59.

(106 *ter*) Signalons que Kühn et Schwartz viennent d'établir que la vitamine H est identique à l'acide para-amino-benzoïque (*Ber.*, LXXIV, 1617, 1941, et *Z. ang. Ch.*, LV, 1, 1942).

VII. – COLORANTS HÉTÉROCYCLIQUES

Acide ascorbique. — L'acide ascorbique, ou Vitamine C, est un corps largement répandu dans le monde animal et végétal. Le procédé de son extraction industrielle à partir des feuilles de choux fut décrit en France, en 1925 (*B. F.*, 595-537, rédigé par N. A. Bezssonoff) ; c'est un des rares cas où le procédé industriel a précédé les recherches de laboratoire (107).

Voici, à titre indicatif, la teneur de quelques plantes en Vitamine C :

Pulpe de *Capsicum annuum* (paprika)	50 %
Prunus cerasus	0,22
Chou-fleur	0,132
Citrus aurantiacus (orange)	0,06
Citrus mandarunensis (mandarine) endocarpe	0,01-0,08
» » exocarpe	0,205
Lactuca sativa (feuilles vertes)	0,03
» (feuilles blanches)	0,0066
Levures	0,001

Actuellement, on prépare l'acide ascorbique par voie de synthèse ; le produit se présente en une poudre blanche, soluble dans l'eau ; ses solutions alcalines sont jaunes.

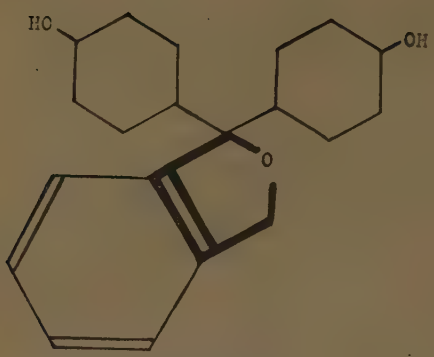
Parmi les colorants synthétiques, on peut citer la phénol-phtaléine qui est également incolore en milieu acide et donne des solutions alcalines colorées (en rose) ; il est à noter qu'elle renferme la même configuration furanique que l'acide ascorbique (107 *bis*).

L'oxydation de l'acide ascorbique porte sur les OH phénoliques ; certains auteurs admettent que l'acide dehydro-ascorbique est susceptible d'accepter les H et de subir la réduction réversible en acide ascorbique. Les auteurs japonais, Akiji Fujita et T. Ebihara, notent que la majeure partie de la Vitamine C se trouve sous forme oxydée.

---

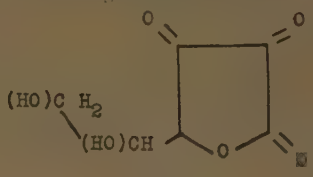
(107) L'auteur allemand écrit : Bemerkenswert ist dass bereits im Jahre 1935 sonnst lange vor den chemischen Erforschungen des Vitamin C im Fr. Pat. 595.537 ein Verfahren zum gewinnen von reinen Vitamin C aus Kohl beschrieben wurde. Seitz, Vitaminen und Hormonen, (Leipzig, 1939) (p. 136).

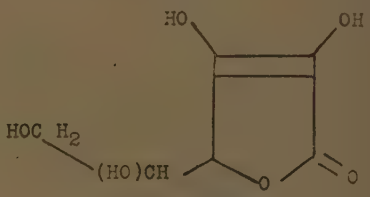
(107 *bis*) la même configuration se trouve chez la citrinine (page 00).



PHÉNOL-PHTALÉINE

ACIDE
DEHYDRO-ASCORBIQUE





ACIDE ASCORBIQUE

Dans le cas de l'*Armillaria Mutsutake*, champignon cultivé et fort consommé en Extrême-Orient, ils ont trouvé la répartition suivante (107 *ter*) :

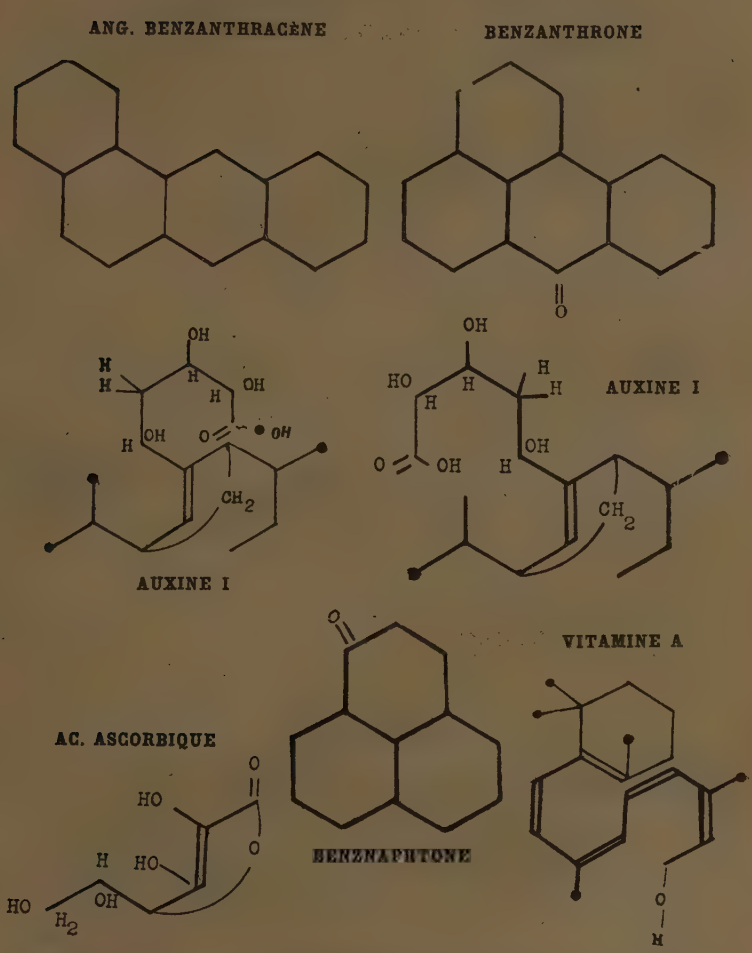
	Acide ascorbique	Ac. dehydro-ascorbique
Chapeau	0,0022	0,0082
Tige	0,0016	0,0040

L'acide ascorbique constitue un élément très important dans la vie animale; son absence provoque le scorbut et autres phénomènes typiques de carence; il est sans doute l'un des régulateurs de la respiration intracellulaire.

En provoquant la destruction de certains éléments protoplasmiques, l'acide ascorbique déclanche telle réaction ou telle autre : c'est ainsi que l'acide ascorbique apparaît comme phytohormone, c'est-à-dire comme un produit capable de déterminer la croissance des plantes supérieures; il est fort probable que l'acide ascorbique doit jouer le même rôle chez les champignons (108).

(107 *ter*) *Bio. Z.*, 290, 79, 1937.

(108) Dans les germes de l'avoine et dans l'urine de l'homme, Kögl a isolé les auxines, substances qui provoquent la croissance des plantes.



Citromycétine. — En 1893, WEHMER a publié une étude sur les *Citromyces*, qu'il considère comme un genre distinct des *Penicillium*,

---

Il existe une certaine analogie entre auxine et benzanthrone d'une part, entre auxine et acide ascorbique d'autre part. C'est ainsi que se trouve établi un rapport entre les agents de croissance anormale (cancérigène) et les Vitamines ou substances de développement normal (Voir pages 31 et 34, rubro- et auroglaucines).

Le problème des substances cancérigènes est traité dans le Numéro spécial de *Z. ang. Ch.* du 3 août 1940 (LIII-337-1940). Voir également le mémoire de DOMAGK : Subst. carcinogènes synth. (*Ch. et Méd.*, III, Leverkusen, 1937, p. 275).

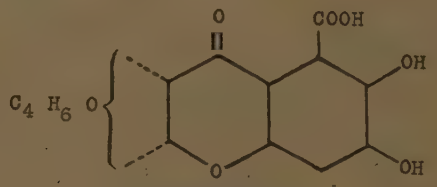
caractérisé par des conidiophores non ramifiés et par la capacité de produire l'acide citrique.

Sopp indique que pour douze formes pures de *Citromyces*, il y a huit formes de transition; qu'en outre, certains champignons autres que les Citromycètes sont également capables de produire de l'acide citrique; d'après Sopp les Citromycètes doivent être classés simplement dans un sous-genre de *Penicillia*.

Raistrick, dans une récente publication (109), note également que l'acide citrique est formé (*Citromyces* à part) par certains *Aspergillus* et par la majorité des *Penicillium*. D'après cet auteur, c'est la formation d'un colorant jaune (citromycétine) qui est caractéristique des *Citromyces* et non pas la production de l'acide citrique.

La citromycétine se trouve donc dans les produits du métabolisme des divers *Citromyces*. Elle est soluble dans l'alcool, l'acide acétique, peu soluble dans l'acétone et dans l'eau. Dans l'eau acalinisée, la citromycétine se dissout avec une coloration jaune intense; l'addition d'acide provoque la formation d'un précipité jaune.

Hetherington et Raistrick ont établi partiellement la constitution de ce colorant qui renferme le noyau de benzopyrone. La configuration du groupe C_4H_6O reste inconnue.



CITROMYCÉTINE

Ravenelinc. — L'un des *Helminthosporium* les mieux connus est l'*Helminsthosporium Ravenelii*, parasite décrit pour la première fois par Curtis dans les North et South Caroline. L'*H. Ravenelii* ainsi que l'*H. turcicum* (parasite du maïs) renferment un produit jaune cristallisé qu'on obtient en cultivant le champignon sur la gélose Czapek-Dox glucosée. Le mycélium, essoré, est séché à l'éther de pétrole (afin d'en-

(109) *Phil. Trans. Roy. Soc. of London*, B, 220, 1931. Dans les mémoires de H. Rais- p. 2-5, Leverkusen, 1937.

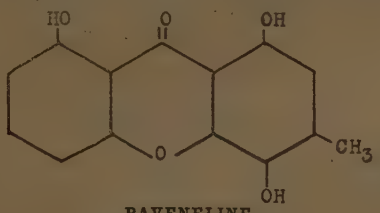
(108) *Trans. Phyl. Roy. Soc. of London*, B, 220, 1931. Dans les mémoires de H. Raistrick (Ergebnisse der Enzymforschung, I, p. 345, 1932; *id.*, VII, 316, 1938) et de(Clutterbuck (*J. Soc. Ch. Ind.*, 55, 55 T, 1930) est exposé l'état actuel de nos connaissances sur les acides produits par les moisissures.

Clutterbuck indique en outre que la surface occupée par l'*Aspergillus niger* dans une usine américaine d'acide citrique s'étend à 4.5 ha.; le citrate de calcium produit par cette usine est utilisé pour la préparation du fromage.

Certes, la synthèse des substances organiques à l'aide des microbes ne fait que ses premiers pas, mais ce sont des pas qui promettent..., et l'on ne peut que rappeler les paroles de Bancroft qui disait que l'avenir appartient aux synthèses biochimiques.

lever les graisses); ensuite le colorant est traité avec du chloroforme. Le produit cristallisé jaune obtenu n'est pas un dérivé de l'anthraquinone.

Raistrick, Robinson et White (110) ont démontré que ce produit, la raveneline, est une méthyl 1, 4, 8 tri-hydroxy-xanthone :



RAVENELINE

C'est le premier dérivé de la xanthone que l'on ait trouvé chez les champignons. Son p. f. est 267-268°.

Rubrofusarine. — Les *Fusarium* Link forment un genre très important d'Ascomycètes filamenteux qu'on rencontre comme saprophytes ou parasites sur les plantes, sur diverses matières premières, et dans le sol. Ils sont la cause de maladies graves des végétaux, et constituent en pathologie végétale — notamment dans les régions chaudes (111) — l'un des groupes les plus importants, sinon le plus important. La classification des *Fusarium* est basée notamment sur leur coloration qui peut être pourpre, rouge, orangée, jaune, bleue. Cette coloration varie en général avec le pH du milieu.

En 1914, Bezssonoff a réussi à isoler deux pigments cristallisés de *Fusarium Orobanchus*; l'un, jaune, rappelait par ses propriétés l'anthocyane; l'autre, rouge, fut rapproché des caroténoïdes (112). A l'époque, il n'était pas possible de déterminer la constitution de ces colorants.

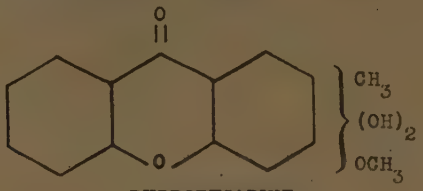
En 1904, Bessey isola de *Fusarium culmorum* deux colorants qui furent récemment étudiés par les auteurs anglais. Le *Fusarium culmorum*, qui attaque les semis de blé, produit un pigment rouge carmin brillant qui se montre jaune d'or en milieu acide, mais l'addition d'alcali le fait virer au pourpre. Ce produit peut être fractionné en une poudre microcristalline jaune d'or (aurofusarine) (C_3 H_2 O_{12}), peu soluble dans les solvants, et en rubrofusarine ($C_{15}H_{12}O_5$), poudre cristalline d'un rouge brillant qui est une méthyl di-hydroxy-méthoxy-xanthone (p. f. : 210-211°).

Les positions des radicaux dans le noyau du xanthone ne sont pas connues (113).

---

(110) *Bioch. J.*, 30, 1.303, 1935.
(111) Voir les travaux de Wollenweber et la thèse récente de Bugnicourt.
(112) *C. R.*, 159, 448, 1914.
(113) Ashley, Hobbs, Raistrik, *Bioch. J.*, 31, 385, 1937.

En outre, le même *Fusarium* forme la **culmorine** ($C_{15}H_{26}O_5$) qui se présente sous forme d'aiguilles incolores.



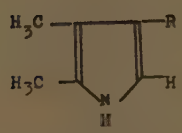
RUBROFUSARINE

Coproporphyrine. — Les colorants renfermant le noyau pyrrol jouent un rôle important dans le métabolisme des animaux et des plantes supérieures; il suffit de rappeler que les hémoglobines et les chlorophylles sont apparentées au pyrrol. En effet, la condensation de quatre molécules de méthyl-pyrrol substituées donne des porphyrines, et le complexe de la porphyrine avec du fer (= hémine) entre dans la composition de l'hémoglobine (114), tandis que le complexe de la porphyrine avec du magnésium (= phylline) entre dans la composition de la chlorophylle. Voici le schéma de ces relations :

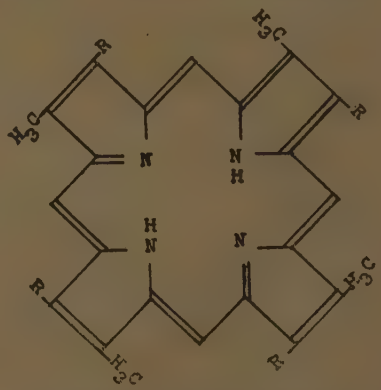
pyrrol substitué ⟶ porphyrine $\xrightarrow{Fe}$ hémine ⟶ hémoglobine.

porphyrine $\xrightarrow{Mg}$ phylline ⟶ chlorophylle.

Les porphyrines sont très répandues dans la nature (115). Leur formule représente un produit de condensation de quatre molécules du méthyl-pyrrol substitué.



Di-méthyl-pyrrol



tétra-méthyl-tétra-R-porphyrine

(114) L'hémoglobine est une combinaison du colorant (hémine) et du protide globine.

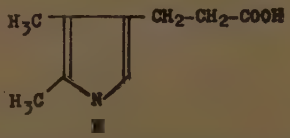
(115) H. Fischer. — Nachweiss von Porphyrinen. *Abderh. Biol. Arbeitsmethoden*, Abt. I, teil 11, p. 169; A. Kirrmann. — La synthèse des porphyrines. *Bull.*, 4, 47, 913, 1930; H. Fischer und Horth. — Chemie d. Pyrrols, 2, Bd., Leipzig, 1934 und 1937.

Suivant la valeur de R on obtient l'une des porphyrines suivantes :

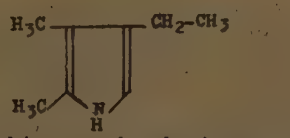
Quelques porphyrines et produits de leur réduction.

R	Nom de la porphyrine	Produit de sa réduction destructive
$-CH_2-CH<^{COOH}_{COOH}$	Uro-porphyrine	
$-4CO_2$ ↓		
$-CH_2-CH<^{COOH}_{H}$	Copro-porphyrine	Acide hémopyrrol-carbonique
↓		
$-CH_2-CH$	Aethio-porphyrine (116)	Hémopyrrol

L'uroporphyrine en perdant symétriquement 4 COOH se transforme en copro-porphyrine. La copro-porphyrine après l'élimination de 4 COOH donne l'aethioporphyrine. La réduction de la coproporphyrine donne l'acide di-méthyl-pyrrol-éthyl-carbonique (hémopyrrol carbonique) (117) :



La réduction de l'aethio-porphyrine donne le di-méthyl-éthylpyrrol (hémopyrrol) :



Ajoutons que l'acide hémopyrrol-carbonique en perdant CO_2 produit l'hémopyrrol. Ainsi la constitution de la coproporphyrine peut être considérée comme bien établie.

Le sel cuprique d'un des isomères de l'uroporphyrine se trouve dans la turacine des Turacs (oiseaux africains, parents de notre coucou) (118).

---

(116) L'aethio-porphyrine est le produit que l'on obtient à partir de l'hémoglobline.

(117) H. Fischer. — Farbstoffe mit Pyrrolkern (*Oppenheimers Handb. der Bioch.*, Jena, 1924).

(118) *Proc. Roy. Soc. London*, B-100, p. 129, 1926. La turacine est une matière colorante rouge que l'on extrait des plumes des turacs.

Dans les cas d'empoisonnement par le sulfonal, par des sels de plomb, ainsi que dans des maladies provoquées par divers rayonnements, on observe le phénomène de la porphyrie : l'uroporphyrine et la coproporphyrine apparaissent dans l'urine et la coproporphyrine dans les excréments.

Ce bref exposé permet de conclure que la coproporphyrine, substance bien connue, fait partie du sang des animaux.

H. Fischer a noté que les levures cultivées dans un milieu artificiel renferment la coproporphyrine en quantité importante. Pour éviter qu'il reste un doute sur la provenance de cette coproporphyrine, le *Saccharomyces annamensis* fut cultivé sur du lait de coco (milieu exempt de chlorophylle). Fischer a réussi ainsi à isoler la coproporphyrine à l'état cristallin et à l'identifier, au spectroscope, avec la coproporphyrine d'autre provenance (119).

Outre le *Saccharomyces annamensis*, d'autres champignons sont également capables de produire des porphyrines : ainsi, l'*Aspergillus Oryzae* donne la protoporphyrine et la coproporphyrine; les levures rouges la coproporphyrine.

H. Fischer (prix Nobel, 1931) remarque que la synthèse de la coproporphyrine par divers champignons est maintenant établie sans aucun doute. On peut donc dire que la coproporphyrine est au point de vue phylogénétique la plus ancienne forme du colorant du sang.

La quantité de porphyrine augmente quand on cultive les levures sur un milieu pauvre en vitamine. L'hémine a été également trouvée chez les levures (120).

Jusqu'à présent la fonction exacte de la coproporphyrine n'a pu être établie. Toutefois, sa synthèse par les champignons appuie l'hypothèse du rôle de certains colorants dans la respiration cellulaire.

Cytochrome. — En 1886, C. A. Mac Munn découvre un pigment hématique intracellulaire auquel il donna le nom de histohématine; en 1925, D. Keilin reprit l'étude de ce corps qu'il nomma cytochrome.

A la lumière des théories modernes, le cytochrome apparaît comme une des substances qui règlent la respiration intracellulaire (121).

Keilin nota trois faits d'importance :

1° il existe un parallélisme apparent entre la distribution du cytochrome et l'activité respiratoire des cellules;

2° l'activité du cytochrome est influencée par les poisons (KCN, H_2S, NaN_3, CO) de la même manière que la respiration;

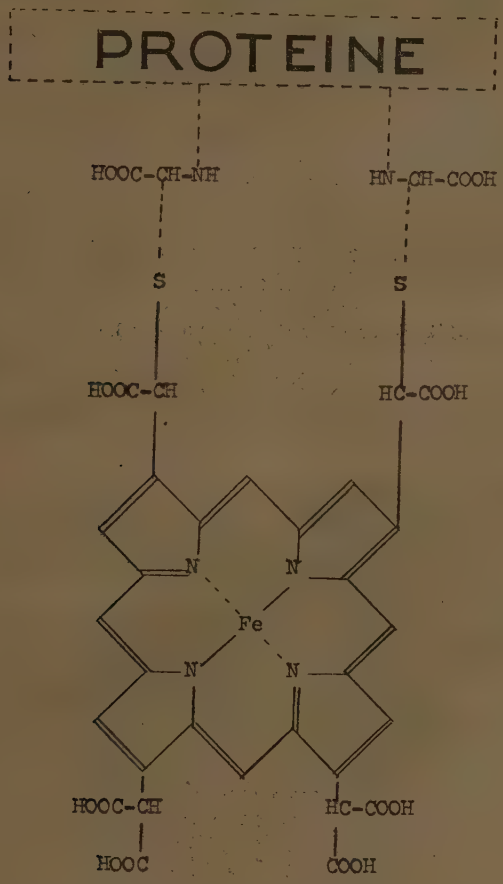
3° le cytochrome représente le mélange de trois hémochromogènes,

---

(119) *H.*, 146, 201, 1925; *id.*, 150, 244, 1925.
(120) Wunderer, *Ch. Z.*, 65, 181, 1941.
(121) D. Keilin. — *Proc. Roy. Soc.* (B) XCVIII, 312, 1925.
Keita Shibati. — Cytochrome und Zellatmung (*Ergebn. d. Enzymforschung*, IV, Leipzig, 1935, p. 348).

qui sont très répandus dans les cellules de tous les organismes aérobies, mais qui sont absents chez les anaérobies (122).

Les cytochromes *a* et *b* sont peu stables et leurs fonctions sont dif-



férentes de celles du cytochrome *c*, beaucoup plus stable, qui peut être facilement extrait des levures de boulanger (*Saccharomyces cerevisiae*) ; la molécule de ce corps renferme outre C, H, O, N, le soufre (1,18 %) et le fer (0,34 %).

(122) Keilin. — Ergebn. d. Enzymf., II, Leipzig, 1933, p. 239.

THEORELL proposa pour le cytochrome la formule suivante dans laquelle le noyau de l'hématine (porphyrine + fer) se trouve lié avec la protéine. La liaison est assurée par deux ponts de soufre [thio (éther)] et ensuite par deux chaînes où se trouvent présents deux carboxyles (COOH) et 2 NH_2 :

La fonction du cytochrome peut être présentée ainsi : le cytochrome enlève H aux molécules; ensuite, réduit, il est réoxydé par l'oxygène en présence du catalyseur (oxydase du cytochrome) et le cycle se renouvelle :

D'une manière très schématique, l'action du cytochrome peut être représentée ainsi :

$$R-H \quad + \quad FeX_3 \longrightarrow R\ldots + H-X + FeX_2$$

Colorant réduit (transportant H) — Cytochrome (son fer est trivalent Fe···) — Colorant réoxydé — Cytochrome réduit (Fe···)

$$(H-X + FeX_2) + (\text{Oxygène} + \text{Cytochrome oxydase}) \longrightarrow FeX_3 + H_2O$$

Cytochrome réoxydé (son fer est redevenu trivalent : Fe···)

Lactoflavine. — Les flavines sont des colorants *solubles dans l'eau*, qui sont aussi répandus dans la nature que les caroténoïdes, colorants *solubles dans les lipides* (graisses et substances analogues) (123).

Il est difficile d'indiquer un corps qui ne renferme pas au moins des traces de flavines.

En 1879, BLYTH a extrait du lait un produit jaune qu'il nomma lactochrome; nous l'appelons actuellement lactoflavine ou Vitamine B_2.

La première flavine au poids moléculaire élevé fut isolée en 1932 par WARBURG et CHRISTIAN dans la levure de bière (*Saccharomyces cerevisiae*); étant donné ses propriétés catalytiques, les auteurs la nommèrent *ferment jaune de respiration* (ou flavinenzyme).

La molécule du ferment jaune de WARBURG est composée du colorant jaune (lactoflavine) et du support protéique, liés entre eux par une molécule d'acide pyrophosphorique, soit :

Ferment jaune = lactoflavine + ac. pyrophosphorique + protéine.

L'activité physiologique du ferment jaune disparaît dès qu'on élimine sa protéine (124).

---

(123) WAGNER-JAUREGG. — Lactoflavine (*Ergebn. d. Enzymforschung*, IV, Leipzig, 1935, p. 333).

(124) Des relations analogues existent chez la chlorophylle, qui perd son activité dès qu'elle est séparée de son support protéique.

La lactoflavine se trouve à l'état libre dans la rétine (où elle doit jouer un certain rôle en ce qui concerne les phénomènes de la vision), ainsi que dans le lait et l'urine. Dans tous les autres cas connus, la lactoflavine se trouve à l'état du ferment jaune.

Les levures de bière restent la source la plus riche de la Vitamine B_2 ou lactoflavine, ainsi qu'il résulte des quelques chiffres suivants (125).

	Lactoflavine mg. par kg.
Levure de bière sèche	20-30
Albumine d'œuf	15
Foie de bœuf	10
Miel	1,0-1,5
Lait de vache	1,0
Epinard, abricot	0,3-0,4
Bière blonde	0,2-0,3
Carotte	0,1-0,2 (125)

Nous devons au génie de KARRER, de KUHN et de leurs collaborateurs, l'isolement, la détermination de la constitution et la synthèse de la lactoflavine.

Pour isoler la lactoflavine, on extrait à l'eau les levures desséchées; la solution obtenue est purifiée avec le sous-acétate de plomb et l'excès de plomb est précipité par le phosphate de sodium. Le colorant, resté en solution, est concentré et purifié par plusieurs précipitations à l'acétone et centrifugations (126).

La lactoflavine pure cristallise en aiguilles jaune d'or; ses solutions aqueuses acidulées présentent une très forte fluorescence verte en lumière ultra-violette; la fluorescence disparaît quand on alcalinise la solution.

La formule de la lactoflavine fut établie par KUHN et KARRER; c'est un analogue de l'oxy-(di)-azine ou eurodole (127).

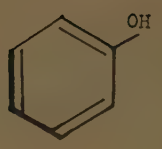
Elle présente la configuration de l'eurodole dans lequel le noyau de l'hydroxy-benzène est remplacé par celui de l'alloxane :

---

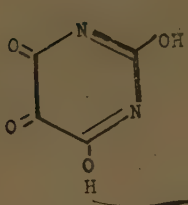
(125) Des tables plus complètes se trouvent chez SHERMAN, Chemistry of food and nutrition, New-York, 1937.

(126) *H.*, 239, 179, 1933.

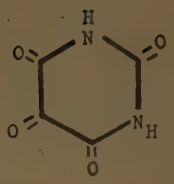
(127) Les eurodoles sont des colorants synthétiques sans grande importance pratique; ils sont apparentés au rouge neutre et aux safranines.



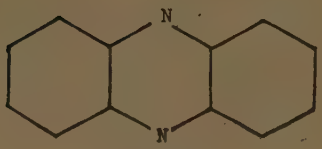
HYDROXY-BENZÈNE
(phénol)



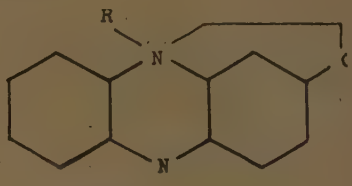
ALLOXANE
forme énolique



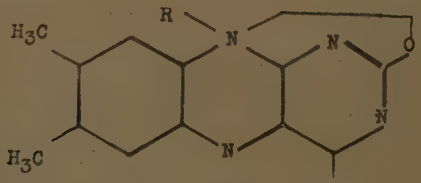
forme cétonique



DI-AZINE

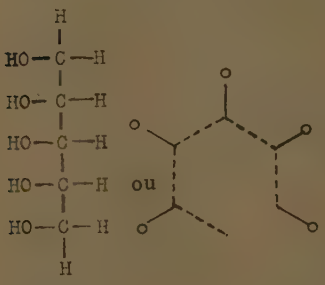


EURODOLL (oxy-azine)

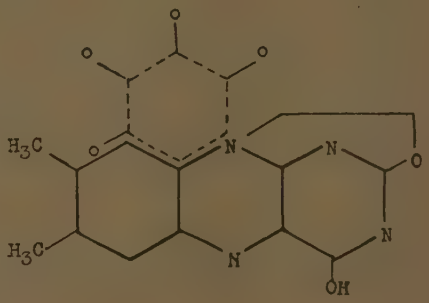


LACTOFLAVINE ((Di-méthyl-R-alloxazine)

La chaîne latérale (R) de la lactoflavine est produite par la ribite (alcool avec 5 OH, correspondant au ribose).



RIBITE



La configuration de la lactoflavine rappelle dans une certaine mesure celle du benzanthrone (pages 49 et 58).

La lactoflavine fonctionne comme un accepteur d'hydrogène; elle est donc un agent de la respiration intracellulaire.

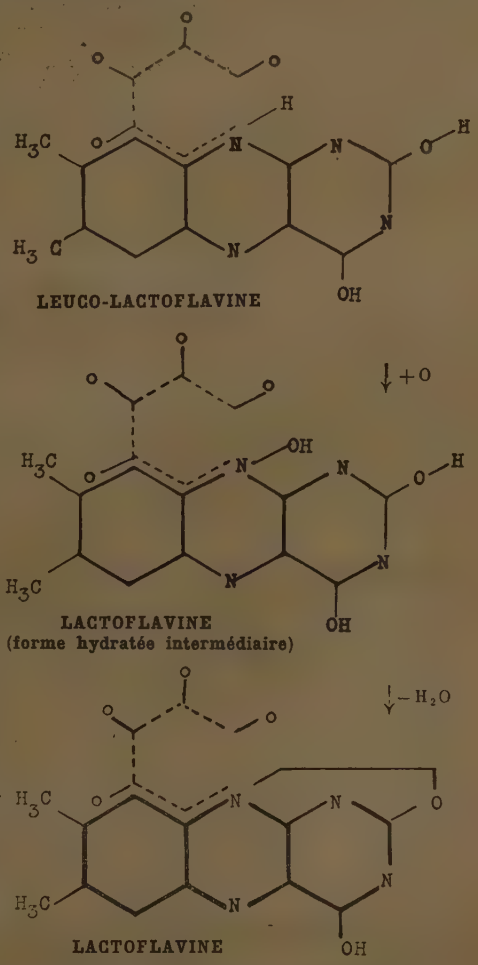
En fixant deux atomes d'hydrogène, la lactoflavine donne la leucolactoflavine; cette dernière absorbe facilement un atome d'oxygène et se transforme en lactoflavine primitive.

La lactoflavine fixée sur son support protéique (= ferment jaune) est capable de jouer un rôle dans les phénomènes de la respiration intracellulaire (128).

La lactoflavine soumise à l'action de la lumière, en milieu alcalin, perd une partie de sa chaîne latérale et se transforme en lumiflavine (p. 69).

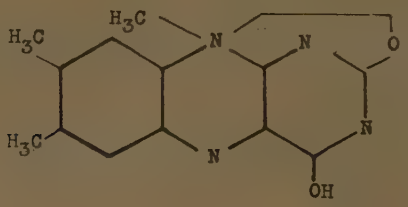
A. Guilliermond a établi récemment que le colorant jaune qui se trouve dissous ou cristallisé dans les vacuoles de l'*Eremothecium Ashbyii* est la lactoflavine.

L'*Eremothecium Ashbyii* est un parasite des capsules du cotonnier; il peut être cultivé sur la gélose de Gorodkowa ou de Sabouraud, ou sur le jus de carotte. Le colorant apparaît quand la croissance commence fuse dans le substratum auquel il confère une coloration jaune. A l'examen microscopique, le pigment n'ap-



(128) Théorell. — Gelbe Fermente. Ergebn. d. Enzymforsch., VI, Leipzig, 1937.

paraît que dans les filaments dont la croissance est arrêtée, et dans lesquels il n'y a presque pas de glycogène; il est exclusivement localisé dans les vacuoles où il se trouve soit dissous, soit cristallisé en aiguilles parfois très longues et disposées en faisceaux; parfois le pigment forme des sphérocristaux.



LUMIFLAVINE

A côté de ces cristaux de pigment, on rencontre parfois quelques cristaux incolores dans des vacuoles dépourvues de pigment et qui correspondent peut-être au leucodérivé du pigment.

Le pigment, d'après sa belle fluorescence dans l'ultra-violet, ses réactions chimiques ainsi que son spectre, se révèle identique à la lactoflavine. A. Guilliermond note comme très probable que ce pigment joue un rôle important dans le métabolisme de ce champignon comme accepteur hydrogène. L'accumulation du pigment est considérable : c'est la première fois qu'on observait semblable production de flavine (128 *bis*).

Comme nous l'avons déjà indiqué, les levures sont particulièrement riches en Vitamines B_1 et B_2.

Kuster a remarqué que, dans une certaine mesure, les levures, par leur métabolisme et leur composition, se rapprochaient des animaux. Levures et problèmes de la fermentation ont toujours occupé une place importante dans la vie de l'homme. Depuis la guerre de 1914 surtout, ces Ascomycètes sont l'objet de nombreuses tentatives d'utilisation comme nourriture pour l'homme, mais les difficultés inhérentes à ce problème ne sont pas encore surmontées et nous ne sommes qu'au stade de l'enthousiasme préparatoire. Un auteur écrit que les levures constituent un produit *sui generis*, un miracle de la nature, qui renferme tout ce qu'il faut pour la nourriture de l'homme bien portant. L'avenir nous apportera la réponse définitive.

(128 *bis*) *Rev. de Mycol.*, 1, 115, 1936.

Les Levures renferment à l'état sec :

Eau	8 %
Protéines	56
Graisse	3
Substances extractives non azotées	26
Cendres	7

Ces organismes renferment presque toutes les Vitamines, ce que rend encore plus intéressante leur utilisation alimentaire. En effet, d'après nos connaissances actuelles, la teneur des Levures en Vitamines se présente ainsi :

Vitamine A et provitamines, présence non établie;
Vitamines B (aneurine, lactoflavine B_2 B_6);
Vitamine C (acide ascorbique, en faible quantité);
Vitamine D (les levures renferment la provitamine : l'ergostérol);
Vitamine E (tocoférol);
Vitamine K (phylloquinone);
Vitamine PP (amide de l'acide nicotinique) (128 *ter*).

La présence des Vitamines est un facteur de première importance dans l'appréciation de la valeur nutritive des substances alimentaires et en particulier de celle des champignons. On trouvera, présenté par Windaus, un résumé bien documenté, concernant la présence des vitamines chez les champignons, dans la Nahrungsmittelchemie de Bömer, Vol. V, p. 820, Berlin.

Notons en passant la présence chez les champignons du principe antirachitique.

Comme nous venons de l'indiquer, les levures renferment l'ergostérol (= provitamine D) qui conduit, sous l'influence des radiations ultraviolettes, à la Vitamine D (antirachitique). Gérard (129) a découvert l'ergostérol chez *Mucor mucedo* et *Penicillium glaucum*; ce composé a été signalé aussi chez les *Helminthosporium*.

Dans un récent travail, Scheunert, Schieblich et Reschke (129 *bis*) ont indiqué les teneurs en Vitamine D pour quelques espèces de champignons supérieurs.

(128 *ter*) Schulein. — Bierhefe als Nahr und Futtermittel, Leipzig, 1938.

Vogel. — Die Technik der Bierhefeverwertung (*Aherns Samml. N. F.*, XLII, Berlin, 1939).

Lautensclager. — Utilisation sc. et ind. de la levure. Médecine et Chimie, III-117, Leverkusen, 1937. Vit. der Hefe, Berlin, 1941, Rudolph.

(129) Thèse de médecine, Toulouse, 1895.

(129 *bis*) *Z. physiol. Chemie*, 235, 91, 1935.

Vogel. — Vitaminen in Ahrens Samml. N. F. 45, Stuttgart, 1940.

Ce sont les suivantes :

	Unités internationales par gr.
Boletus edulis	0,83
Cantharellus cibarius	»
Helvella esculenta	1,12
Psalliota campestris (en obscurité)	0,12
» (à la lumière)	0,62

A titre de comparaison, la teneur en cette même vitamine de quelques substances nutritives bien connues :

le beurre	0,17	U. I. par gramme
les coques de cacao	28	» »
l'huile de foie de morue	150	» »
l'huile de foie de thon	30.000	» »

Thiochrome. — Kühn et ses collaborateurs ont trouvé dans les levures un dérivé de l'aneurine qu'ils nommèrent thiochrome; le thiochrome est un colorant jaune avec fluorescence bleue; on peut l'obtenir *in vitro* par oxydation de l'aneurine avec K_3 Fe $(CN)_6$ (129 *ter*).

Les levures sont actuellement la source naturelle la plus riche en aneurine (= Vitamine B_1), ainsi qu'on le voit par le tableau suivant :

	Mgr. par kg.
Levures, germes du riz	2-4
Germes du blé	0,8-1,3
Jaune d'œuf	0,7-1,3
Foie de bœuf	0,3-2,0
Epinards, pois, carottes, choux, salades	0,2-0,4

En 1911, Funk réussit à isoler la Vitamine B_1 à l'état assez pur; mais ce n'est qu'en 1927 que ce corps fut obtenu cristallisé, à l'état parfaitement pur.

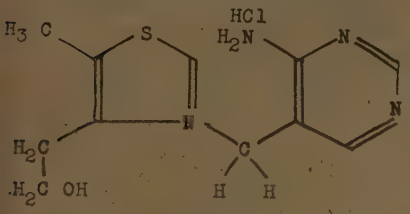
La molécule de l'aneurine renferme le noyau de la pyrimidine (I) et le cycle de la thiazole (III).

La transformation (oxydation) de l'aneurine en thiochrome provoque un nouveau cycle; il se forme le noyau de l'hydropyrimidine.

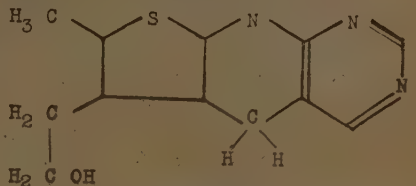
(129 *ter*) *Z. physiol. Ch.*, CCXXXIV, 196, 1935; *Ber.*, LXVIII, 23.756; *Nature*, CXXXVI, 259, 1945.

L'action physiologique du thiochrome n'est pas connue; quant à l'aneurine, ses fonctions doivent être assez variées.

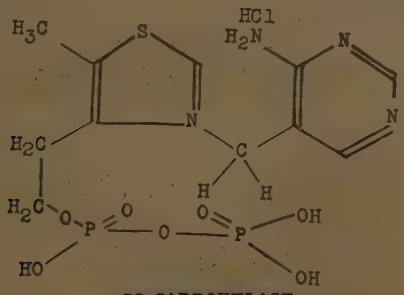
L'aneurine joue un rôle bien déterminé dans les phénomènes de la fermentation; LOHMANN a isolé la co-carboxylase des levures et il a prouvé que cette co-carboxylase est identique à l'éther-sel pyro-phosphorique de l'aneurine (130).



ANEURINE

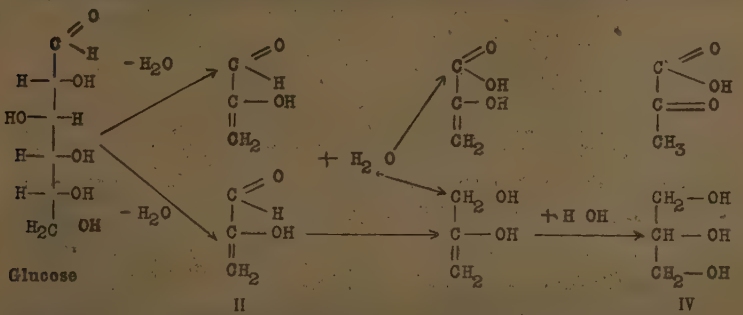


THIOCHROME



CO-CARBOXYLASE

(130) Pendant la fermentation alcoolique, le glucose se transforme en deux molécules de méthyl-glyoxale (II); ce dernier subit une auto-oxydation : une fonction adéhyde s'oxyde en COOH tandis que l'autre se trouve réduite en CH_2OH; donc,



comme premier produits de la fermentation du glucose se forment l'acide pyruvique (IV) et la glycérine.

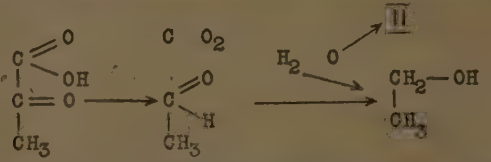
La présence de la glycérine dans les produits de la fermentation fut notée encore

Les autres fonctions de l'aneurine ne sont pas connues avec précision; comme pour la plupart des substances dites « Vitamines », on ne connaît que les phénomènes qui sont provoqués par l'absence de celles-ci.

L'absence de la Vitamine B_1 cause l'accumulation, dans le sang des animaux, de l'acide pyruvique et du méthyl-glyoxale, des troubles du métabolisme azoté et la diminution des phénomènes d'oxydation. L'aneurine est actuellement assez accessible; on l'obtient par voie de synthèse chimique; quant au thiochrome, ses propriétés ne sont pas étudiées; il est très probable qu'il doit posséder la propriété de détacher CO_2 des molécules organiques; c'est une propriété qui fut déjà décrite pour nombre de bases organiques (131).

---

par PASTEUR, mais ce n'est que pendant la guerre de 1914-18 que les Allemands ont réussi à monter la fabrication industrielle de la glycérine de fermentation.



Voir ULLMANN *Enc. d. techn. Chemie*, IIed, Glycerine, Hermann Théorien d. org. Chemie) (on ne trouve pas dans la traduction française le chapitre sur la fermentation).

L'acide pyruvique perd ensuite son carboxyle et donne l'aldéhyde acétique; ce dernier réagit avec une nouvelle molécule du méthyl-glyoxale en donnant l'alcool éthylique et l'acide pyruvique :

L'élimination du CO_2 de l'acide pyruvique se produit sous l'influence du ferment carboxylase; ce dernier ne réagit qu'en présence de son co-ferment (co-carboxylase).

Comme LOHMANN l'a démontré, le pyro-phosphate de l'aneurine est identique à la co-carboxylase (*Bio. Z.*, 294-188-1937; *Naturw.*, 25-1937).

(131) Par exemple pour la nicotine, quinine, cinchocine, strychnine, brucine, morphine (K. FAJANS, *Z. physik. Ch.* 73, 35, 1910), pyridine (V. VESELY et I. PASTAC, *Bull. Yserie*, XXXVII, 1.144, 1925).

VIII. - LES COLORANTS DES CHAMPIGNONS ET LES THÉORIES DE LA RESPIRATION INTRACELLULAIRE.

Les recherches sur le bolétol ont pris, dès le début, une signification toute particulière; les travaux de Gabriel BERTRAND ont rattaché l'étude du colorant des Bolets aux problèmes généraux de l'oxydation lente et de la respiration.

Il est bien connu que les sucres, graisses, albumines, etc., sont complètement indifférents à l'action de l'oxygène libre : au laboratoire, pour oxyder ces substances, le chimiste doit recourir à l'oxygène « activé », tandis que dans des cellules vivantes une telle oxydation est chose normale. On est donc obligé d'admettre que dans la cellule vivante, on trouve, soit l'oxygène sous forme « activée », soit les substances énergétiques sous forme oxydable.

Déjà, en 1809 POULET et GOTT ont remarqué que la teinture de gaïac qui, normalement, se conserve bien à l'air, s'oxyde en bleuissant, dès que l'on y ajoute de la gomme arabique. PLANCH nota que les parties fraîches des plantes produisent le même effet, mais que le principe actif est détruit par l'ébullition. C'est SCHÖNBEIN qui nota l'importance de ces faits dans les phénomènes de la respiration; par l'absence de ces activateurs, l'organisme vivant serait mort d'étouffement, même étant entouré d'un océan d'oxygène pur mais inactif.

SCHÖNBEIN porta son attention sur le virage en bleu des bolets. Il indiqua que c'est un phénomène analogue au virage au bleu de la teinture de gaïac. Il appartenait à Gabriel BERTRAND d'approfondir, à ce propos, les idées de SCHÖNBEIN selon le schéma suivant :

Le ferment que BERTRAND nomma « oxydase » est une combinaison d'atome métallique (manganèse) avec un radical organique (R — Mn). Sous l'action de l'eau, l'oxydase est hydrolysée en corps organique et oxyde de manganèse (I).

L'oxyde de manganèse se transforme en bioxyde, en absorbant un atome de la molécule d'oxygène; le second atome d'oxygène sert à oxyder les différents corps (II); ensuite, R — H_2 réagit avec MnO_2, en dégageant encore un atome d'oxygène (III); et le cycle recommence :

$$R-Mn + H_2O \longrightarrow R=H_2 + MnO \quad (I)$$
$$MnO + O_2 \longrightarrow MnO_2 + O \quad (II)$$
$$RH_2 + MnO_2 \longrightarrow R=Mn + H_2O + O \quad (III)$$

Bach et Engler ont cherché à prouver que le métal (Mn ou Fe) ne joue qu'un rôle accidentel et que l'oxydation est la suite de la formation d'un peroxyde primaire, d'après le schéma :

$$R + O_2 \longrightarrow R\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix} \longrightarrow RO + O$$

oxygène libre — oxygène activé

Notons que la définition même de l'oxydation est empreinte du dualisme qui se laisse refléter dans l'évolution de toutes les théories. En effet, l'oxydation est l'addition des atomes de l'oxygène à la molécule, mais c'est aussi bien l'enlèvement des atomes de l'hydrogène.

La théorie de Hoppe Seyler trouve son point de départ dans la deshydrogénation des substances organiques. Cet auteur a noté que dans les cellules vivantes ont lieu, non seulement des oxydations, mais également des réductions. D'après Hoppe Seyler, le premier stade de transformation des substances oxydables est la déshydrogénation (132).

W. Palladine a admis que l'hydrogène est enlevé et fixé par des colorants qui se transforment ainsi en leuco-dérivés facilement oxydables par l'oxygène (133). Notons que les colorants quinoniques (surtout ceux qui dérivent du benzoquinone) se prêtent facilement à de telles transformations. Les quinones fixent les atomes H en se transformant en hydroquinones (incolores dans le cas du benzoquinone, colorés chez les dérivés de l'anthraquinone).

La présence simultanée du colorant et de son leuco-dérivé dans le corps du champignon (voir fumigatine) ou la présence du colorant dans les cellules périphériques et la présence du leuco-dérivé dans la chair du champignon (voir atromentine), permettent de supposer que certains colorants peuvent jouer leur rôle dans les phénomènes de la respiration intracellulaire.

Ajoutons que les théories de Traube et Wieland, tout en donnant un autre schéma d'oxydation, apportent un nouvel appui à l'idée que les colorants sont des agents intermédiaires de la respiration intracellulaire.

---

(132) Le ferment correspondant est nommé « déhydrase » ; mais comme, en somme, il ne s'agit que de déplacement de l'H d'une molécule à l'autre, Wieland a proposé de nommer ce ferment « hydroquinase ».

(133) W. Palladine. — Das Blut der Pflanzen; *Bot. Ber.*, XVI, 125, 378, 389, 1908, *Z. physiol.* Ch. LV, 207, 1908; Onslow. — Principales of plant biochemistry (Cambridge, 1937) ; I. Kostytchev. — Plant respiration (Philadelphia, 1927), transcrivent la bibliographie générale du problème.

La théorie de TRAUBE note :

a) qu'en absence d'eau, les réactions d'oxydation n'ont pas lieu,
b) que l'oxygène réagit comme molécule entière.

Quand une partie du zinc ou d'un autre métal s'oxyde, il se forme une quantité correspondante de peroxyde d'hydrogène; TRAUBE donne le schéma suivant de la réaction :

$$Zn + O H_2 + O_2 \longrightarrow ZnO + H_2 O_2$$

L'oxydation se ramène donc à une scission de la molécule d'eau dont l'oxygène se fixe sur le zinc tandis que l'hydrogène est arraché par l'oxygène moléculaire libre.

Dans le cas de la respiration aérobie, les hydroquinones substituées (leuco-dérivés des colorants) se trouvent oxydées en quinones (colorants) avec formation d'hydrogène oxygéné :

leuco-dérivé — colorant

Le peroxyde d'hydrogène étant un poison pour le plasme des ferments spéciaux (catalases, peroxydases) fait disparaître $H_2 O_2$ au fur et à mesure de sa formation.

WIELAND admet également que ce n'est pas l'oxygène moléculaire qui est activé, mais l'hydrogène des substances à dégrader (134).

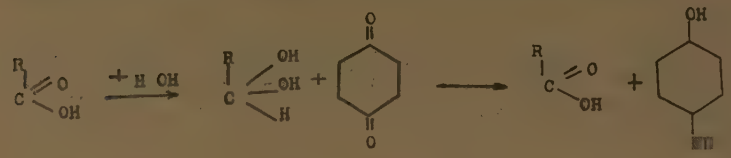
Plus communes sont les autres réactions dans lesquelles interviennent comme accepteurs d'hydrogène la quinone et les nombreux composés quinoniques (par ex. les matières colorantes).

Avec ces substances, on réalise l'enlèvement de l'hydrogène des alcools qui se transforment en aldéhydes.

La réaction fondamentale suivante a servi de modèle pour la théorie générale de déshydrogénation (135).

(134) H. WIEDLAND (*Oppenheimer Handb. d. Bioch.*, II, p. 253, 1925) : Oxydation und Reduction in der leb. Substanzen.
Id. Verlauf der Oxydationsvorgänge, Stuttgart, 1933.
(135) H. WIELAND. — Le principe de la migration générale de l'hydrogène (Conf.), *Bull.*, 5e série, V, 1.233, 1938.

De la même manière la déshydrogénation des aldéhydes produit des acides :



D'après WIELAND, l'oxydation cellulaire est constituée par des déshydrogénations auxquelles s'associent des additions de H — OH et des décarboxylations.

La différence entre l'anaérobiose et l'aérobiose réside dans la nature de l'accepteur d'hydrogène : si l'hydrogène est fixé sur une molécule organique, c'est l'anaérobiose; dans le cas de l'aérobiose, c'est l'oxygène qui est l'accepteur de l'hydrogène.

La respiration cellulaire, c'est le transport de l'hydrogène vers l'oxygène de l'air (136).

L'hydrogène est enlevé aux molécules du plasma par différents ferments (déshydrogénases = déshydrases = kinases) et fixé sur des accepteurs, tels que l'aneurine, les lactoflavines, etc., ainsi que l'acide fumarique (ac. éthylène-di-carbonique) ou autres.

Le plus souvent ces accepteurs ne sont que des transporteurs des atomes d'hydrogène dont ils se débarrassent au contact d'autres substances ou de l'oxygène libre. Nous avons vu que la leuco-lactoflavine se retransforme en lactoflavine, de même que le cytochrome réduit se retransforme en cytochrome, etc., mais parfois de telles réductions sont irréversibles (par ex., la transformation du lycopène en phytol).

Il est évident que les autres colorants jouent, dans les cellules, un rôle analogue : parfois, on les trouve dans les tissus à l'état réduit (bolétol). Dans d'autres cas, on trouve simultanément et le colorant et son leuco-dérivé.

Il est logique que le colorant oxydé se trouve vers la surface du champignon où l'oxygène pénètre plus facilement, tandis que dans les tissus intérieurs, on ne trouve parfois que le leuco-dérivé.

La croissance de l'organisme (animal ou végétal) est déterminé par le rythme des processus de la respiration intracellulaire; de même, la santé de l'organisme est assurée par le fonctionnement normal du mécanisme de la respiration intracellulaire et même le sexe de l'être vivant paraît être influencé par le potentiel de la respiration intracellulaire, car dans tous les cas, les mêmes produits régularisent à la fois

(136) ROGER et BINET. — Traité de physiologie, T. XII, p. 13, Paris, 1940; SZENT GYÖRGY. — L'oxydation biol., *Bull. Ch. Biol.*, XX-846-1938).

la croissance de l'organisme, sa résistance à l'infection et sa respiration intracellulaire.

Il est fort probable que les autres colorants des champignons jouent un rôle qui, en principe, ne diffère pas de celui des vitamines et du cytochrome (137), c'est-à-dire qu'ils sont en premier lieu des agents de respiration; en réglant la vitesse de respiration des molécules, ils règlent le cycle du développement et le rythme de vie des cellules et des organismes; vers la fin, la respiration n'arrive pas à détruire et à faciliter l'élimination des molécules toxiques; l'organisme s'intoxique par ses propres déchets, l'activité des ferments se montre de plus en plus désorientée, la réaction de la sève devient plus alcaline et, parfois, le virage de colorants indique ce désaccord entre les réactions intracellulaires, désaccord qui représente pour l'organisme le signe annonciateur, le plus caractéristique, de sa fin.

(137) Notons qu'en génétique animale, on admet que les albinos ont toujours une résistance diminuée aux infections; de même, les haricots colorés sont toujours plus résistants aux parasites que les haricots blancs, etc.

CONCLUSIONS

Les matières colorantes des champignons doivent accomplir une importante fonction physiologique dans les phénomènes essentiels intéressant le métabolisme de ces cryptogames.

A. En premier lieu, ces colorants sont des agents de respiration intracellulaire. C'est « le sang des plantes » (Palladine); ils sont les régulateurs des réactions de réduction et d'oxydation des molécules du protoplasme. L'intensité de ces réactions détermine la croissance et le développement des êtres vivants; l'oxydation (ou la réduction) permet de bloquer l'action de certains corps toxiques, ou, par contre, de faire apparaître celle de tel ou tel ferment.

Par exemple, l'oxydation de la fonction alcoolique produit des aldéhydes susceptibles de bloquer les corps aminés (règle de Loew). Vers la fin, la sève devient plus alcaline, probablement par suite de la présence des amines non bloquées; les pétales des fleurs des Dahlia ou Hortensia subissent, vers la fin, le même virage que celui provoqué par une goutte d'ammoniaque diluée; il est fort probable que le virage avec l'âge de la coloration des champignons est liée également à l'alcalinisation de leur suc.

L'hydrogénation du noyau aromatique augmente son activité physiologique (règle Mac Kendrick-Deward) et favorise ainsi le déclanchement de diverses réactions de condensation (la pipéridine est un catalyseur beaucoup plus puissant que la pyridine).

B. Les colorants, à l'état actif, sont, soit dissous, soit dispersés sur un support colloïdal protoplasmique; avec l'âge, les micelles colloïdales coagulent (théories de Lumière) et l'activité des colorants diminue. La quantité du colorant oxydé augmente et même les tissus blancs commencent à virer vers le brun ou vers quelqu'autre ton; ce sont les signes de la fin; le champignon manifeste ainsi des troubles de respiration, ce sont les signes extérieurs de « l'asthme » dont il souffre.

Parfois, les colorants se cristallisent, et de ce fait, se trouvent éliminés de la vie active du plasma.

C. Les colorants, en favorisant l'oxydation et la transformation des produits du métabolisme, contribuent au développement d'un être sain, capable de résister aux infections; mais l'action antiseptique directe des colorants reste à prouver.

D. La provenance des colorants est variable.

Rarement, c'est le cas du « mimétisme direct » : les levures de la bière brune deviennent foncées en absorbant les substances colorées du moût; les champignons xylophages utilisent, pour former la molécule de leur colorant, les noyaux aromatiques de la lignine. Mais, le plus souvent, a lieu la synthèse totale du colorant (ce fait fut établi pour la coproporphyrine, pour la Vitamine B_1, donc pour le thiochrome).

La majeure partie des colorants anthraquinoniques est formée dans un milieu exempt de substances aromatiques. Ici a donc lieu la synthèse du noyau anthraquinonique à partir du glucose.

Certains colorants des champignons sont identiques à ceux des plantes supérieures (émodine, physcion) et même des animaux (lactoflavine, coproporphyrine, cytochrome, acide ascorbique).

E. C'est un fait connu depuis longtemps que l'on trouve les colorants à l'état réduit dans les tissus incolores (pomme de terre, pomme, *Agaricus campestris*, etc.) et il est fort probable qu'il n'y a point de champignon qui ne renferme pas des colorants.

Dans le cas des colorants dont la constitution est déjà établie, on peut considérer les trois cas suivants :

a) la présence simultanée du colorant et de son leuco-dérivé (fumigatine et son leuco-dérivé, rubroglaucine et produit de sa réduction, physcion et ses anthranols, acide déhydroascorbique et acide ascorbique);

b) la présence du colorant (forme oxydée) vers la surface et celle du leuco-dérivé (forme réduite) à l'intérieur (atromentine);

c) la présence seule de la forme réduite du colorant (boletol). Dans ce cas, une blessure fait arriver l'air (l'oxygène) qui provoque « le développement » du colorant.

F. Jusqu'à présent, les colorants des champignons n'ont pas trouvé d'applications industrielles (138).

(138) Cependant, il convient de signaler, d'après Berkeley, que les tourneurs anglais ont depuis longtemps utilisé le bois verdi, coloré par la Pezize *aeruginosum*, pour décorer leurs œuvres, et que les amateurs de marqueterie en ont parfois tiré parti.

ABREVIATIONS

A.	*Liebigs Annalen der Chemie.*
Am. Soc.	*Journal of the American Chemical Society.*
Ann. Rev. of Bioch.	*Annual Review of Biochemistry.*
Ahrens Samml.	*Ahrens Sammlung chemisch. techn. Vorträge.*
Ber.	*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.*
B. F.	*Brevet français.*
Bioch. J.	*Biochemical Journal.*
Bio. J.	*Biochemical Journal.*
Bio. Z.	*Biochemische Zeitschrift.*
Bot. Gaz.	*Botanical Gazette.*
Bot. Ber.	*Berichte der Deutscher Botanischer Gesellschaft.*
Bull.	*Bulletin de la Société chimique de France.*
Bull. Ch. Biol.	*Bulletin de la Société de chimie biologique.*
Bull. Soc. Bot.	*Bulletin de la Société Botanique de France.*
Centr. für Bact.	*Centralblatt für Bakteriologie.*
C	*Chemisches Centralblatt.*
Chem. Abstr.	*Chemical Abstracts (Washington).*
C. R.	*Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences.*
Ch. Z.	*Chemiker Zeitung.*
D. R. P.	*Deutsche Reichs Patent (Brevet allemand).*
Frdl.	*Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrication.*
G.	*Gazetta chimica italiana.*
H.	*Hoppe Sellers Zeitschrift für physiologische Chemie.*
Helv.	*Helvetica chemica Acta.*
J. pr.	*Journal für practische Chemie.*
M.	*Monatshefte für Chemie.*
Naturw.	*Naturwissenschaften.*
Phil. Trans. Roy. Soc. London	*Philosophical Transaction of the Royal Society of London.*
R.	*Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.*
Rev. Ch. Ind.	*Revue de Chimie Industrielle.*
Rev. Mycol.	*Revue de Mycologie.*
Soc.	*Journal of the Chemical Society.*
Z. ang. Chemie	*Zeitschrift für angewandte Chemie, et Angewandte Chemie.*
Z. f. Vit.	*Zeitschrift für Vitaminforschung.*
Z. physiol. Ch.	*Hoppe Seilers Zeitschrift für physiologische Chemie.*

TABLE DES MATIERES (°)

A

Acide ascorbique..... 57-59, 81
— chrysophanique 32
— cinnamalacétique 49
— cinnamique 49
— citrique 33
— déhydro-ascorbique 58, 81
— émodique..... 32, 39- 41
— lichénique 35
— mellitique 33
— polyporique 12- 16
— théléphorique 27-28, 33, 34
Actinomycètes 11
Aethio-porphyrine 63
Agaricales 11
Agarics 21
Agaricus campestris..... 81
AKIJI FUJITA..... 57
Aldéhyde coniférylique..... 11
Alizarine 41
Allophane 67, 68
ALMQUIST 53
Amanita muscaria..... 18- 25
— *pantherina* 21
— *phalloides* 21
Amanitine 25
Aneurine..... 71, 73, 74, 78
Ang-benzanthracène 33, 59
W. K. ANSLOW..... 39
Anthradiquinone 45
Anthranols du physcion. 35, 81
Anthraquinone 30-46. 76
Aphyllophoralles 12, 27
Armillaria Mutsutake..... 58
Armillariella mellea..... 51
ARMSTRONG 30
Ascomycètes 70
J. N. ASHLEY..... 34, 35
Aspergilline 33
Aspergillus 5, 6, 11, 31, 34, 35, 60
Aspergillus albidus..... 33, 34
— *ferrugineus*.. 33, 34
— *fumigatus* 6
— *glaucus* 33- 35
— *mollis* 33
— *mongolicus* 34
— *novus* 33
— *oriolus* 33, 34
— *Orizae* 64
— *repandus* 34
— *ruber* 33, 34
— *terreus* 9
— *umbrosus* 34
Astacène 55
Astacus fluvialis..... 55
Astérosporales 21
Atromentine..... 16-18, 76, 81
Aurofusarine 61
Auroglaucine 31- 34
Auxine 34
Auxine I..... 59

B

BACH 76
Basidiomycètes 12
Benzanthrone... 49, 50, 59, 69
Benznaphtone 51, 59
Benzoquinone.. 5-11, 14, 33, 76
BERLINERBLAU 21, 22
G. BERTRAND..... 4, 44, 45, 75
BESSEY 61
Bétaïne 21
BEZSSONOFF..... 54, 61
BILLY 50
Biotine 34
BIRKINSHAW 6
BLYTH 66
BOHN 21, 22
Bolétol.... 32, 44-49, 75, 78, 81
Bolétoquinone 45
Bolets..... 44, 75
Boletus badius..... 44, 53
— *cyanescens* 44
— *edulis* 51, 53, 71
— *luridus* 21, 44
— *pachypus* 44
— *Satanas* 44
BOURDAINE 39
J. BREEN..... 39
Brucine 48
Bryonia dioica..... 47
BUNING 55, 56

(°) On n'a tenu compte que des références relatives au texte proprement dit, et non pas à celles concernant la Préface et les notes infrapaginales.

C

Calendula officinalis 47
Calocera viscosa 54
Cannabis indica 21
Cantharellus cibarius 51,53,55, 71
— *infundibuliformis* 55
— *lutescens* 55
Carotènes 47, 48, 51- 57
Caroténoïdes. 48, 49, 51, 53- 56
Carviolacine 41- 42
Carvioline 32, 41- 42
Cascara 38
Caténarine 32, 37
CHARMAN 54
Chlorosplenium 3
— *aeruginosum*. 28
Choline 21, 22
CHRISTIAN 66
Ciliara scrutellata 54
Cinna arundinacea 37
Citréo-roséine 39- 41
Citrinine 8- 9
Citromyces 1, 59, 60
Citromycètes 60
Citromycétine 59- 60
Citrus grandis 47
— *decumans* 47
Clitocybe dealbata 21
CLUTTERBUCH 9
Co-carboxylase 73
Coleosporium Senecionis 54
Convalaria majalis 47
Coproporphyrine. 62-64, 71, 81
Cortinarius sanguineus 38
COYN 8
Crocétine 48
CRUICKSHANK 33
Cucumis citrullis 47
Culmorine 62
CURTIS 60
Cynodon Dactylon 37
Cynodontine 32, 37
Cytochrome ... 64-66, 78, 79, 81
CZAPEK-DOX 36, 37, 40, 60

D

Dacryomyces stellatus 54
Dasyscypha bicolor 54
Dermocybe sanguinea 38
Dermocybine 32, 38-39
DEYS 44
Di-azine 68
Dibenzanthronyl 50
DIDS 19
Dimorphoteca aurantiaca 47
Diospyros Raki 47
Diphényl benzoquinone 11
Discomycètes 3, 28
DOBEREINER 3, 28
DRECHSLER 37
DUBSKY 4
DUISBERG 21
DUJARRIC DE LA RIVIÈRE 25

E

T. EBIHARA 57
Emodine 35, 36, 38-39, 81
Emodine de *Frangula* 32, 40, 41
ENGLER 76
Eremothecium Ashbyii 69
Ergostérol 37, 71
ERXLEBEN 19, 21, 27
Erythroglaucine 32, 34- 35
Euchlaena luxurians 37
Eurodole 67, 68
EWINS 21

F

FALK 13
FARADAY 44
FISCHER 64
Flavines 66
Flavinenzyme 66
Flavoglaucine 31- 34
Frangula 35, 39
FRIEDHEIM 9
Fumigatine .. 5-8, 31, 33, 76, 81
FUNK 72
Fusarium culmorum 61, 62
— *Orobranchus* .. 54, 61

G

L. G. GALLOWAY 6
Ganoderma 12
Ganoderma lucidum 12
GÉRARD 71
GORODKOWA 70
GOTT 75
A. GUILLIERMOND 55, 69, 70
Gymnosporangium juniperinum 54
Gyrophana lacrymans 8

H

HARSTEN 47
Hebeloma fastibile 21
R. HEIM 1, 4, 12, 25
Helminthosporine. 32, 35-37, 37
Helminthosporium 35, 37, 60, 71
— *Avenae* ... 37

— *Catenarum* 36, 37
— *cynodontis* 34, 36, 37
— *Euchlaenae* 37
— *gramineum* 36
— *Ravenelii*. 60
— *tritici-vulgaris* 36, 37
— *turcicum*. 60
— *velutinum*. 37
Helvella esculenta. 71
Hématine 66
Hémine 62, 64
Hémoglobine 62
Hémopyrrol 63
HETHERINGTON 60
HEUKELEKIAN 6
HIND 41, 42
Histohématine 64
HOFFMANN 24
Hydnum repandum. 51
Hydroquinone 76, 77
ω Hydroxy-émodine. 32, 39-41

I

Indigo du bois 3
Inocybes 1, 21
IOSHIDA 44
Isohelminthosporine. 32, 35-37

J

J. P. JACOB 40
JANECKE 27
JOYET-LAVERGNE 56

K

KARRER 47, 53, 67
KAUFFMANN 7, 30
D. KEILIN 64
KÉKULÉ 49
KLOR 53
KÖGL 12, 13, 14, 17, 19, 21-24, 27, 29, 44
KOPP 21
KÜHN 67, 72
KUSTER 70

L

Lactario-Russulés 21
Lactochrome 66
Lactoflavine 66-72, 78, 81
LA HARPE 26
LEDERER 55
Leotia lubrica 54
Leptoporus 12
LETELLIER 25
Leuco-lactoflavine 69, 78
Leucoporus 12
Levures 1, 55, 69, 70-73, 81
LIEBERMANN 3, 29
LINK 5, 37, 61
LINNÉ 5
LIPP 13
LOEW 80
LOHMANN 73
LUMIÈRE 80
Lumiflavine 70
Lutéine 48
Lycogala epidendron 54
Lycopène 47-57, 78
Lycoperdon esculentum 47

M

Mac KENDRICK-DEWARD 80
C. A. MAC MUNN 64
Melampsora salicis capreae 54
MICHAELIS 5
MILLARDET 47
Mucor 5, 11
Mucor Mucedo 71
Mucor Rouxii 3
C. T. MULLER 12
Muscarine 20-26, 28
Muscarufine 18-20
Myxomycètes 54

N

Naphtalène 49
Naphtindénone 51
Naphtoquinone 54
Nectria cinnabarina 54
NISIKADO 37

P

W. PALLADINE 8, 76, 80
Paxillus atrotomentosus 16
Paxillus involutus 16
Penicillium 5, 6, 11, 59, 60
— *carmino-violaceum* 41
— *citreo-roseum* 40
— *citrinum* 8
— *cyclopium* 39, 41
— *glaucum* 5, 71
— *phoeniceum* 9
— *spinulosum* 6
— *variabile* 3

Peziza aurantia 54
Pezizes 54
Phénanthrène 27- 29
Phénanthrène-quinone.. 28, 33
Phénol 68
Phénolphtaléine 58
Philobolus Kleinii 54, 55
Phoenicéine 9- 10
Phycomyces Blakesleeanus 54, 55
Phycomycètes 54
Phylacteria 27
Phylline 62
Phylloquinone 53, 54
Physaliène 48
Physcion 32, 34, 35, 81
Phytol 48, 53, 54, 78
Pictet 51
Placodium 35
Planch 75
Polyporacés 11
Polypores 12
Polyporus rutilans 12
Polyporus nidulans 12
Polystigma rubrum 54
Porphyrine 62- 64
Th. Posternak 9, 10, 40
Poulet 75
Pregl 3
Prillieux 3
Protéine 65, 66
Provitamine D 71
Prunus armeniaca 47
Psalliota campestris 53, 71
Puccinia coronata 54
Purpurine 44
Pyrène-cétone 49, 50, 51
Pyrénomycètes 54
Pyrimidine 73
Pyrrol 62

R

Raistrick 6, 8, 9, 33-37, 39, 60. 61
Rast 4
Raulin-Thom 39
Raveneline 60- 61
Reinecke 24
Reschke 71
Reuter 9
Rheine 32
Rheum 38
Rhus vernicifera 44
Ribite 68
Th. Richards 34, 35
E. Robert Tissot 25
Robinson .. 8, 33, 34, 36, 37, 61
Roch 25
Rommier 3
Rosa canina 47
Roseo-purpurine 43- 44
Rubrofusarine 61- 62
Rubroglaucine 32, 34- 44
Russula emetica 21

S

Sabino Hara 51
Sabouraud 70
Saccardo 5
Saccharomyces annamensis .. 64
— *cerevisiae* 65, 66
Sacordon 51
Schellenberg 12
Schieblich 71
Schiedeberg 21
Schinck 47
Schneunert 71
Schoenbein 44, 75
R. Scholl 50
Schraeder 21
Hoppe Seyler 76
Skales 6, 60
G. Smith 6
Solano-rubine 47
Solanum dulcamara 47
Sorp 6
Spathularia flavida 54
Spinulosine 5-8, 33
Spongipellis 12
Stahlschmidt 12, 13
Stemonitis ferruginea 54
Stenbock 48
Stereolepsis ishmai 51
Sterigmatocystis nigra 3
Stoll 55
Sylloge de Saccardo 5

T

Tamus communis 49
Terréine 9
Thelephora 27
Théléphores 27
Theorell 66
Thiazole 73
Thiele 48, 49
Thiochrome 72-74, 81
Thom 6
Thomer 16
Tocophérol 53, 54
Todd 34, 36, 37
Torula 54, 55
— *nigra* 55
— *rubra* 55

Torulène 55
Traube 76, 77
Tremella mesenterica..... 54
Tremelles 54
Triphragmium ulmariae..... 54
Tritisporine..... 32, 37- 38
Tzwett 55

U

Urédinales 11
Urédinées 54
Uroporphyrine..... 63, 64
Ustilaginales 11

V

Vanilline 11
Vauquelin 21
Violanthrone 49, 50
Violoxanthine 47, 48
Vitamines..... 71, 74, 79
Vitamine A 34, 48, 51, 52, 56, 71
— B..... 67, 71
— B_1..... 69, 72, 74, 81
— B_2 ..... 66, 69
— C 57, 71
— D 71, 72
— E 55, 71
— K 55, 71
— PP 71

W

Wackenroder 47
Warburg 66
Wehmer 59
A. Werner..... 48
Windaus 71
White 61
Wieland 76- 78
Willstaedt 55
Willstätter 47, 55
Winterstein 21
Witt 7

X

Xanthochrous 12
Xanthoria 35
Xanthrophylle 47 48
Xylindéine..... 3, 28- 29

Z

Zeaxanthine 47, 48
Zeise 47
Zopf 27

SOMMAIRE

Préface 1
Avant-propos 1

I. Introduction 2

II. Colorants dérivés de la benzo-quinone :
Fumigatine 5
Spinulosine 5
Citrinine 8
Phoenicéine 9

III. Colorants dérivés de la di-phényl-benzo-quinone :
Acide polyporique... 11
Atromentine 16
Muscarufine 18
(Note sur la muscarine) 20

IV. Colorants dérivés de la phénanthrène-quinone :
Acide théléphorique.. 27
Xylindéine 28

V. Colorants dérivés de l'anthraquinone :
Formes transitoires :
Auroglaucine 31
Flavoglaucine 31
(Rubroglaucine) 34
Erythroglaucine 34
Physcion 35
Helminthosporine.... 35
Iso-helminthosporine. 36
Caténarine..... 37
Cynodontine 37
Tritisporine 37
Dermocybine 38
Emodine 38
Acide émodique..... 38
hydroxy - émodine (citréo-roséine) 38
Carviolacine et carvioline 41
Roséo-purpurine 42
Boletol 43

VI. Colorants polyèniques :
Carotènes 46
Lycopène 47
Vitamine A..... 51

VII. Colorants hétérocycliques :
Acide ascorbique..... 57
Citromycétine 59
Ravenéline 60
Rubrofusarine..... 61
Coproporphyrine.... 62
Cytochrome 63
Lactoflavine (Vitamine B_2)..... 66
Thiochrome 72

VIII. Les colorants des champignons et les théories de la respiration intracellulaire 75

IX. Conclusions 80
Appendice : Liste des abréviations 82
Table des matières... 83

Le Mans. — Imprimerie Monnoyer. — 1942.

MÉMOIRE HORS-SÉRIE N° 2

Vendu séparément aux prix suivant :

POUR LES ABONNÉS A LA REVUE DE MYCOLOGIE :

France	40 fr.
Etranger (1/2 tarif postal).....	60 fr.
Etranger (plein tarif postal)....	80 fr.

POUR LES NON-ABONNÉS :

France	60 fr.
Etranger (1/2 tarif postal).....	80 fr.
Etranger (plein tarif postal).....	100 fr.

Franco de port.